SPALTUNG DER P=S-BINDUNG IN THIOXOPHOSPHANEN, STABILISIERUNG VON THIOXOPHOSPHANEN UND DITHIOXOPHOSPHORANEN MIT CARBONYLMOLYBDÄN-KOMPLEXEN SOWIE VERSUCHE ZUR STABILISIERUNG EINES STERISCH ABGESCHIRMTEN MERCAPTOPHOSPHENIUM-KATIONS

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gerhard Andreas Weiß
aus Reutlingen
1986

SPALTUNG DER P=S-BINDUNG IN THIOXOPHOSPHANEN, STABILISIERUNG VON THIOXOPHOSPHANEN UND DITHIOXOPHOSPHORANEN MIT CARBONYLMOLYBDÄN-KOMPLEXEN SOWIE VERSUCHE ZUR STABILISIERUNG EINES STERISCH ABGESCHIRMTEN MERCAPTOPHOSPHENIUM-KATIONS

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Gerhard Andreas Weiß
aus Reutlingen
1986

Tag der mündlichen Prüfung:	23. Juni 1986
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. I.-P. Lorenz

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Ekkehard L i n d n e r ,
danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und sein stetes Interesse.

Mein Dank gilt auch Herrn Dipl.-Chem. K. Auch und allen Kolleginnen und Kollegen für Diskussionen und tatkräftige Hilfe sowie Herrn Dr. W. Hiller und Herrn Dr. R. Fawzi für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Ferner danke ich allen technischen Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, namentlich Frau M. Engel, Frau B. Frassmann, Frau A. Schauß, Herrn G. Farag, Herrn W. Schober, Herrn P. Wegner und Herrn H.-J. Wurmstich, für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonderer Dank gebührt auch Herrn H. Bartholomä (Institut für Organische Chemie) für die Aufnahme der zahlreichen Massenspektren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 5

I. Spaltung der P=S-Bindung mit Carbonylmetall-Verbindungen von Eisen und Cobalt 5

1. Darstellung und Kristallstruktur von $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})Fe_3(CO)_9$ 5

2. Massen-, NMR- und IR-Spektren der dreikernigen Cluster $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})Fe_3(CO)_9$ 11

3. Darstellung und Kristallstruktur von $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})Co_4(CO)_{10}$ 15

4. Massen-, IR- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der vierkernigen Cluster $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})Co_4(CO)_{10}$ 24

5. Diskussion über den vermutlichen Bildungsmechanismus der S- und RP-haltigen Eisen- und Cobalt-Cluster . . 26

II. Stabilisierung von Thioxophosphanen und Dithioxophosphoranen in der Koordinationssphäre von Carbonylmetall-Komplexen 30

1. Thioxophosphan- und Dithioxophosphoran-Komplexe des Molybdäns - Synthese und Reaktionsverlauf . . . 30

2. Kristallstruktur der Molybdän-Komplexe 33

3. Spektroskopische Untersuchungen von $(RPS)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$, $(RPS_2)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$ und $(RPS)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4$ 37

III. Versuche zur Stabilisierung von σ^2,λ^3-Phosphor mit P=S-(p-p)$_\pi$-Bindung 42

1. Spektroskopische Untersuchungen der 2,4,6-tri-t-butylphenyl-substituierten Edukte, Zwischen- und Endprodukte 46

EXPERIMENTELLER TEIL 58

1. Allgemeine Vorbemerkungen 58

1.1. Arbeitsmethodik 58

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 58

1.3. Bemerkungen zu den Analysen 59

1.4. Bemerkungen zu den Messungen 59

2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Eisencluster (μ_3-S)(μ_3-PR)$Fe_3(CO)_9$ (2a-c) 60

2.1. (μ_3-Methylphosphido)(μ_3-thio)tris(tricarbonyl-eisen)(2Fe-Fe) (2a) 60

2.2. (μ_3-4-Methoxyphenylphosphido)(μ_3-thio)tris-(tricarbonyleisen)(2Fe-Fe) (2b) 60

2.3. (μ_3-Phenylphosphido)(μ_3-thio)tris(tricarbonyl-eisen)(2Fe-Fe) (2c) 61

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cobaltcluster (μ_4-S)(μ_4-PR)$Co_4(CO)_{10}$ (3a,b) 61

3.1. Di(μ_2-carbonyl)oktacarbonyl(μ_4-methylphosphido)-(μ_4-thio)tetracobalt (3a) 62

3.2. Di(μ_2-carbonyl)oktacarbonyl(μ_4-4-methoxyphenylphosphido)(μ_4-thio)tetracobalt (3b) 63
4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Molybdän-Komplexe 5a-d, 6b-d und 7a-d 63
4.1. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)molybdänylmethyl]-thiophosphinito}molybdän (5a) 64
4.2. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)molybdänyl-4-methoxyphenyl]thiophosphinito}molybdän (5b) . . . 64
4.3. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)molybdänylphenyl]thiophosphinito}molybdän (5c) 64
4.4. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)molybdänylethyl]thiophosphinito}molybdän (5d) 65
4.5. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[tricarbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)molybdänyl-4-methoxyphenyldithiophosphinato-S,S]molybdän (6b) 65
4.6. Tricarbonyl(μ_2-carbonyl)di(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-[(4-methoxyphenyl)(μ_2-P)-thiophosphinito]dimolybdän(Mo-Mo) (7b) 65
5. Di(2,4,6-tri-t-butylphenyl)disulfan (8) 66
6. Kalium-2,4,6-tri-t-butylthiophenolat (9) 66
7. Chlor(2,4,6-tri-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenylmercapto)phosphan (10) 67

8. 5,7-Di-t-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-t-butylphenylmercapto)-1,2,3-trihydro-1H-phosphoniaindol-hexafluoroantimonat (11) 67

9. Röntgenstrukturanalysen von 2b,c, 3b und 6b 68

LITERATURVERZEICHNIS 73

ZUSAMMENFASSUNG 80

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0131

E I N L E I T U N G

Neben anfänglichen experimentellen Mißerfolgen hat das auch heute noch verwendete Konzept der abgeschlossenen Elektronenkonfiguration der Edelgase dazu beigetragen, daß allgemein angenommen wurde, Verbindungen von Edelgasen mit anderen Elementen (z.B. mit Halogenen[1]) können nicht existieren. Solche oft künstlich aufgebaute Barrieren, haben die Chemie in ihrer Entwicklung schon häufig behindert. Ein weiteres typisches Beispiel stellt die Doppelbindungsregel[2] dar, welche aussagt, daß $(p\text{-}p)_{\pi}$-Mehrfachbindungen zwischen Atomen der zweiten Achterperiode nicht möglich sind. Entsprechendes gilt in verstärktem Maße für die höheren Homologen. Aus diesem Grunde schließen sich beispielsweise elementarer Phosphor oder Schwefel, im Unterschied zu den niedrigeren Homologen Stickstoff und Sauerstoff, zu Molekülverbänden zusammen, deren Phosphor- bzw. Schwefelatome nur durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind. Anfang der achtziger Jahre gelang den Arbeitsgruppen um Yoshifuji[3] und West[4] erstmals der experimentelle Beweis, daß die Doppelbindungsregel nur eingeschränkte Gültigkeit besitzt. Durch Verwendung sterisch anspruchsvoller organischer Substituenten (z.B. 2,4,6-Tri-t-butylphenyl oder Mesityl) ließen sich Diphosphene und

Disilene stabilisieren. Diese Entdeckungen lösten eine stürmische Entwicklung aus[5-7]. In analoger Weise konnten inzwischen nach dem gleichen Prinzip Diarsene[8] und auch gemischte Spezies wie Phosphaarsene und -stibene[9] zugänglich gemacht werden. Teilweise führte auch, insbesondere bei den Diphosphenen, der Einsatz von elektronenreichen organischen Substituenten[10] zum Erfolg. Entsprechende Verbindungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Organylgruppen konnten allerdings nur in Form ihrer Metallkomplexe[11-13] abgefangen werden.

Zur gleichen Thematik gehören auch die bislang noch unbekannten, zu den Diphosphenen formal bzw. streng isoelektronischen Thioxophosphane RP≡S bzw. Mercaptophosphenium-Kationen $RP^{\oplus}SR$, deren Bindungssysteme ebenfalls $(p\text{-}p)_{\pi}$-Wechselwirkungen zwischen Atomen aus der zweiten Achterperiode enthalten. Die P≡S-Funktion hat sich als eine besonders reaktive Atomkombination erwiesen, die sich in zahlreichen Reaktionen wie ein Olefin oder Alkin verhält. So sind in den letzten Jahren Diels-Alder-artige Abfangreaktionen[14] von RP≡S und Cyclocotrimerisierungen[15] von Thiophosphiniten mit elektronenarmen Alkinen bekannt geworden. Dieses Verhalten wird auf den annähernd gleichen Kovalenzradius und ähnliche Elektronegativitätswerte von Phosphor und

Schwefel[16] zurückgeführt. Die ersten Versuche, Phenylthioxophosphan zu erzeugen, reichen in das vergangene Jahrhundert zurück. Köhler und Michaelis[17] erhielten bei der Umsetzung von $PhPCl_2$ mit Monosulfan unter HCl-Eliminierung nicht näher charakterisiertes, oligomeres $(PhPS)_n$. Erneute Versuche für die Gewinnung von Thioxophosphanen wurden erst knapp hundert Jahre später von Abel[18], Yoshifuji[14], Baudler[19], Lappert[20] und Sheldrick[21,22] wieder aufgenommen. Die Arbeitsgruppe um Yoshifuji[14] versuchte PhP=S durch Enthalogenierung des Thioxophosphorans $PhP(S)Cl_2$ mit Magnesium im Rahmen einer Diels-Alder-artigen Reaktion mit Dimethylbutadien abzufangen. Die Erzeugung und der spektroskopische Nachweis des ersten, allerdings nicht organosubstituierten Thioxophosphans, nämlich Cl-P=S, gelang kürzlich Binnewies[23] durch Ausfrieren dieses reaktiven Moleküls bei 15 K in einer Argonmatrix. Organylthioxophosphane unterliegen sofort einer Trimerisierung[18-21,24] oder Tetramerisierung[22], in einigen Fällen wird auch eine P=S-Bindungsspaltung beobachtet[25], welche zu Diphosphenen und Thiadiphosphiranen führt.

Auch Dithioxophosphorane existieren, mit Ausnahme des kürzlich beschriebenen 2,4,6-Tri-t-butylphenyl-Derivats[26], nicht in monomerer Form, sondern unterliegen einer raschen Dimerisierung.

Nachdem in der Vergangenheit vereinzelt über die Komplexstabilisierung von Thioxophosphanen[27,28] und Dithioxophosphoranen[29] berichtet wurde, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit gezielten Untersuchungen über den Einbau beider reaktiver Moleküle in die schützende Koordinationssphäre von Carbonylmetall-Komplexen. Da eine Stabilisierung von Thioxophosphanen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wenig aussichtsreich erschien, wurden als weiteres Ziel dieser Arbeit Versuche unternommen, das zu den Diphosphenen isoelektronische Mercaptophosphenium-Kation $RP^{\oplus}{=}SR$ zu erzeugen. Im Gegensatz zu Thioxophosphanen lassen sich hier Phosphor und Schwefel durch entsprechende organische Reste schützen.

A L L G E M E I N E R T E I L

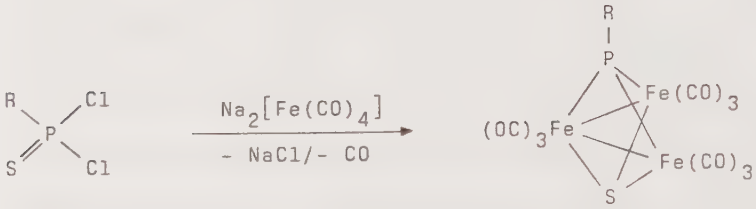
Bei Versuchen Thioxophosphane durch Enthalogenierung von Dichlorthioxophosphoranen zu erzeugen und mit Carbonyl-Komplexen von Metallen der VI. und VIII. Nebengruppe zu stabilisieren, beobachtet man eine erhebliche Abhängigkeit der entstehenden Produkte vom Übergangsmetall. Während bei Verwendung von Molybdän die P≡S-Einheit zum Teil intakt bleibt, wird sie von Eisen- und Cobaltcarbonyl-Verbindungen quantitativ gespalten. Dieses Verhalten erinnert an den Bruch der C≡C-Dreifachbindung von Acetylenen bei der Umsetzung mit verschiedenen Carbonyl-Komplexen, der zu zwei- bis vierkernigen Dialkylidin-Clustern[30,31] führt.

I. Spaltung der P≡S-Bindung mit Carbonylmetall-Verbindungen von Eisen und Cobalt

1. Darstellung und Kristallstruktur von $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})Fe_3(CO)_9$

Bei Einwirkung der Dichlorthioxophosphorane $RP(S)Cl_2$ ($\underline{\underline{1}}\underline{a}$-$\underline{c}$) auf $Na_2[Fe(CO)_4]$ in Diethylether bei 20°C werden in allen Fällen unter Bruch der P≡S-Funktion die dreikernigen, phosphor- und schwefelverbrückten Eisencluster $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})Fe_3(CO)_9$ ($\underline{\underline{2}}\underline{a}$-$\underline{c}$) isoliert, welche unabhängig

auch von Huttner[32] und Seyferth[33,34] zum Teil gezielt gewonnen wurden.



(1)

1a-c 2a-c

R	CH_3	4-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5
	a	b	c

Die dunkelroten Kristalle von 2a-c lösen sich in unpolaren Solventien mäßig, in polaren dagegen leicht. An der Luft lassen sie sich längere Zeit ohne merkliche Zersetzung aufbewahren. Im gelösten Zustand ist 2a im Gegensatz zu 2b,c empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Die durch die verschiedenen Substituenten am Phosphor bedingte unterschiedliche elektronische und sterische Umgebung wirkt sich auf die Eigenschaften von 2a-c nur geringfügig aus.

Nachdem Kristallstrukturbestimmungen von Seyferth[33] nicht erfolgreich waren, wurden im Rahmen dieser Arbeit Röntgenstrukturanalysen[35] von 2b und 2c durchgeführt.

In Ergänzung zu der von Huttner[32] röntgenographisch ermittelten Struktur von 2c wurde eine weitere Modifikation gefunden, die zu $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-AsR})Fe_3(CO)_9$ isotyp ist. Das Grundgerüst von 2 (vgl. Abb. 1) läßt sich als eine an einer Seite geöffnete trigonale Bipyramide

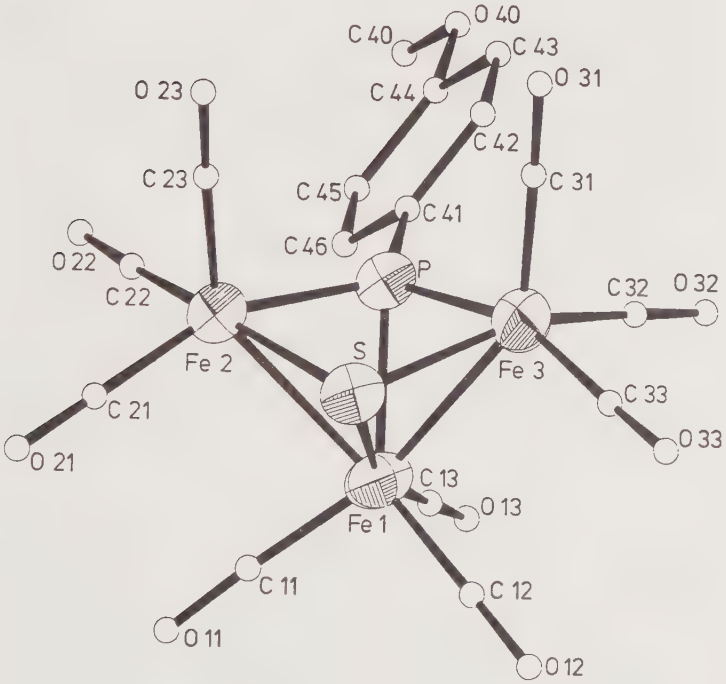


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 2b

betrachten, wobei die drei Eisenatome die äquatorialen Positionen einnehmen und die μ_3-S- und μ_3-PR-Liganden das offene, aus Eisenatomen bestehende Dreieck überbrücken. Der Abstand der P- und S-Atome in $\underline{\underline{2}}\underline{b}$,$\underline{c}$ zu der durch die Eisenatome gebildeten Ebene beträgt 130 bzw. 142 pm. Bemerkenswert sind die relativ kurzen Distanzen zwischen Phosphor und Schwefel (vgl. Tab. 1), die zwar deutlich länger sind als einer Einfachbindung entspricht, sich aber noch weit unterhalb des van-der-Waals-Kontakts befinden[16]. Sie liegen erwartungsgemäß zwischen den Abständen[36,37] der nur RP- bzw. S-haltigen Cluster.

Tab. 1. Atomabstände [pm] und Winkel [°] in den Eisenclustern $\underline{\underline{2}}\underline{b}$ und $\underline{\underline{2}}\underline{c}$ (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle). Die Bezeichnungen der Atome wurden miteinander abgestimmt und entsprechen denen in Abb. 1

Atome	Abstand		
	$\underline{\underline{2}}\underline{b}$	$\underline{\underline{2}}\underline{c}$ (A)	$\underline{\underline{2}}\underline{c}$ (B)
Fe(1)-Fe(2)	268.6(1)	266.6(1)	265.2(1)
Fe(1)-Fe(3)	263.4(1)	266.4(2)	266.0(1)
Fe(2)···Fe(3)	349.9(1)	349.9(1)	351.1(1)

Fortsetzung Tab. 1.

Atome	Abstand		
	2b	2c (A)	2c (B)
Fe(1)-S	223.4(1)	224.1(2)	224.3(1)
Fe(2)-S	227.7(1)	227.8(1)	227.2(1)
Fe(3)-S	227.9(1)	227.3(2)	226.6(1)
Fe(1)-P	225.7(1)	225.2(1)	225.5(1)
Fe(2)-P	217.9(1)	218.4(1)	218.5(1)
Fe(3)-P	218.6(1)	218.8(1)	219.0(1)
Fe(1)-C(11)	176.7(6)	180.0(5)	179.0(4)
Fe(1)-C(12)	181.1(5)	180.2(4)	178.8(4)
Fe(1)-C(13)	175.9(5)	177.7(4)	179.2(4)
Fe(2)-C(21)	182.4(5)	183.2(4)	182.2(4)
Fe(2)-C(22)	179.6(5)	179.4(2)	179.5(4)
Fe(2)-C(23)	178.4(6)	178.6(7)	178.1(4)
Fe(3)-C(31)	179.7(5)	177.8(6)	176.8(3)
Fe(3)-C(32)	177.8(4)	178.7(7)	178.7(4)
Fe(3)-C(33)	182.3(4)	183.6(3)	183.7(4)
C(11)-O(11)	115.6(7)	114.0(4)	114.4(4)
C(12)-O(12)	113.3(6)	114.1(4)	114.4(4)
C(13)-O(13)	114.9(6)	114.2(4)	113.2(4)
C(21)-O(21)	113.9(6)	113.2(4)	113.7(4)
C(22)-O(22)	114.0(6)	113.8(4)	112.6(4)
C(23)-O(23)	112.8(7)	113.3(4)	114.3(4)
C(31)-O(31)	112.8(6)	113.7(4)	113.9(5)
C(32)-O(32)	114.0(6)	113.7(4)	113.9(4)
C(33)-O(33)	112.9(5)	112.7(4)	112.7(4)
P-C(41)	180.0(6)	180.7(3)	181.1(3)
P···S	273.0(2)	272.9(2)	271.4(1)

Fortsetzung Tab. 1.

Atome	Winkel		
	2b	2c (A)	2c (B)
Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	48.24(2)	48.94(4)	48.71(1)
Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	49.53(2)	49.01(3)	48.54(1)
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	82.23(2)	82.05(4)	82.75(2)
Fe(1)-S-Fe(2)	73.09(4)	72.33(4)	71.94(3)
Fe(1)-S-Fe(3)	71.40(4)	72.33(7)	72.28(3)
Fe(2)-S-Fe(3)	100.32(5)	100.49(6)	101.37(4)
Fe(1)-P-C(41)	126.2(2)	127.1(3)	125.7(1)
Fe(2)-P-C(41)	126.2(2)	126.5(1)	126.6(1)
Fe(3)-P-C(41)	126.3(2)	126.5(1)	126.0(1)
S-Fe(1)-P	74.87(4)	74.80(5)	74.22(3)
S-Fe(2)-P	75.53(4)	75.39(6)	74.98(3)
S-Fe(3)-P	75.33(4)	75.39(3)	75.01(3)
Fe(1)-P-Fe(2)	74.52(4)	73.89(4)	73.35(3)
Fe(1)-P-Fe(3)	72.68(4)	73.72(6)	73.49(3)
Fe(2)-P-Fe(3)	106.54(5)	106.33(5)	106.75(4)

Die Fe-Fe-, Fe-P- und Fe-S-Abstände lassen sich mit denjenigen vergleichen wie sie auch in analog gebauten Clustern[32,36,37] gefunden wurden. Entsprechend einer Verengung der Winkel Fe-P-Fe und Fe-S-Fe um bis zu 38° ist die tetraedrische Koordinationssphäre der μ_3-Liganden in 2b,c erheblich gestört. Gleichzeitig ist der Fe-P-C(R)-Winkel auf über 126° aufgeweitet.

2. Massen-, NMR- und IR-Spektren der dreikernigen Cluster $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})Fe_3(CO)_9$

Die in den elektronenstoßinduzierten Massenspektren der μ_3-S- und μ_3-P-verbrückten Eisencluster 2a-c zu beobachtenden Fragment- und nur mit geringer Intensität auftretenden Molekülpeaks (vgl. Tab. 2) geben einen deutlichen Hinweis auf ihre Dreikernstruktur. Besonders charakteristisch ist die schrittweise Eliminierung aller neun CO-Moleküle bis zum Basispeak des $[(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})Fe_3]^+$-Skeletts. Als für die Erkennung der Struktur weitere wichtige Bausteine werden $[PFe_3S]^+$ und $[Fe_3S]^+$ angesehen. Die auffallende Isotopenkombination in den Massenspektren von 2a-c mit einer um zwei Einheiten geringeren Molmasse als das Muttermolekül ist allein durch das neben ^{56}Fe zusätzlich vorhanden ^{54}Fe-Isotop erklärlich. Das Intensitätsverhältnis des Fragmentpeaks mit der höheren Masse und der (m/e - 2)-Spezies eignet sich zur Festlegung der Zahl der Eisenatome im Cluster. Die hier in allen Fällen gefundene Intensitätsverteilung von 5.3 : 1 für das eisenhaltige Fragmentpaar (m/e) : (m/e - 2) bestätigt das Vorliegen von drei Eisenatomen im Molekül.

In den NMR-Spektren (vgl. Tab. 3) ist die enorme Tieffeldverschiebung der $^{31}P\{^1H\}$-Resonanzen von 2a-c (in $CHCl_3$) besonders auffallend. Sie ist charakteristisch[38] für μ_3-verbrückenden Phosphor und steht im Einklang mit entsprechenden Absorptionen bereits beschriebener Cluster[33].

Tab. 2. Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Eisencluster 2a-c (Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 200°C; m/e bezogen auf ^{56}Fe; Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Basispeak mit I = 100%)

Fragment m/e	2a	2b	2c
$[M]^+$	498 (4)	590 (1)	560 (3)
$[M - CO]^+$		562 (51)	532 (33)
$[M - CO - H]^+$	469		
$[M - 2\ CO]^+$		534 (34)	504 (27)
$[M - 2\ CO - H]^+$	441 (36)		
$[M - 3\ CO]^+$	414 (17)	506 (19)	476 (11)
$[M - 4\ CO]^+$	386 (21)	478 (26)	448 (19)
$[M - 5\ CO]^+$	358 (63)	450 (28)	420 (21)
$[M - 6\ CO]^+$	330 (76)	422 (74)	392 (47)
$[M - 7\ CO]^+$	302 (28)	394 (52)	364 (37)
$[M - 8\ CO]^+$	274 (32)	366 (40)	336 (30)
$[M - 9\ CO]^+$	246 (100)	338 (100)	308 (100)
$[PFe_3S]^+$	231 (79)	231 (12)	231 (21)
$[Fe_3S]^+$	200 (25)	200 (3)	200 (4)

Die IR-Spektren von $\underline{\underline{2}}\underline{a}$-$\underline{c}$ (in n-Hexan) zeigen im 5µ-Bereich sechs meist gut aufgelöste C≡O-Absorptionen unterschiedlicher Intensität (vgl. Abb. 2 und Tab. 3).

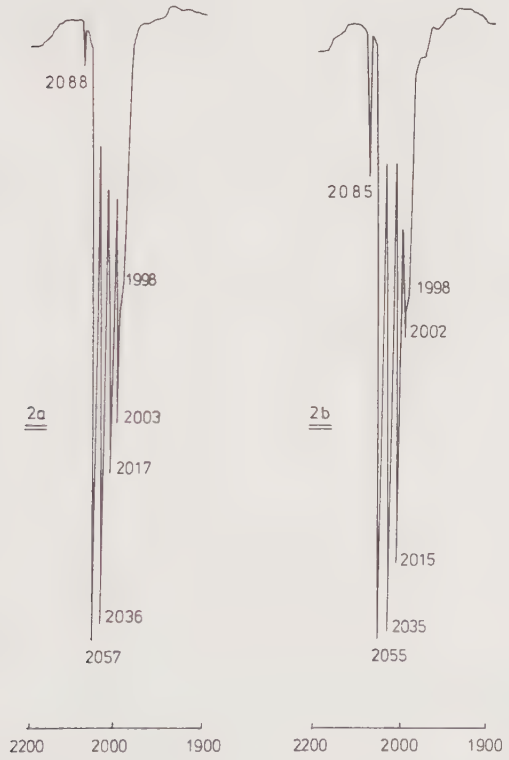


Abb. 2. IR-Spektren (in n-Hexan) der Eisencluster $\underline{\underline{2}}\underline{a,b}$ im Bereich von 2200-1900 cm^{-1}

Im Spektrum von $\underline{\underline{2a}}$ läßt sich ν(P-C) bei 734 cm^{-1} (in KBr) zuordnen. Auffallend ist die gegenüber $\underline{\underline{1a}}$ festgestellte langwellige Verschiebung[39] dieser Schwingung, entsprechend einer Bindungsschwächung.

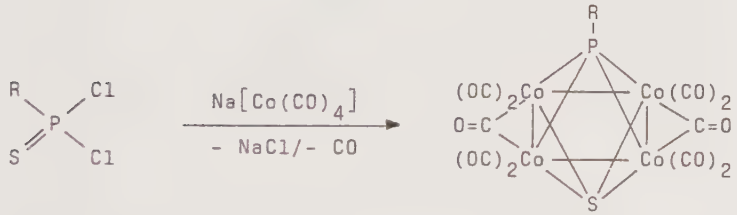
Tab. 3. Charakteristische IR-, $^{31}P\{^1H\}$- und ^1H-NMR-Daten der Komplexe $\underline{\underline{2a}}$-$\underline{\underline{c}}$

$\underline{\underline{2a}}$	$\underline{\underline{2b}}$	$\underline{\underline{2c}}$[32]	Zuordnung
2088 s	2085 s	2087 s	$\nu(C\equiv O)$[a] $[cm^{-1}]$
2057 sst	2055 sst	2056 sst	
2036 sst	2035 sst	2034 sst	
2017 st	2015 st	2014 st	
2003 m-st	2002 m	2002 m	
1998 sch	1998 sch	1995 m	
360.9 (s)	359.3 (s)	360.0 (s)	$\delta(^{31}P)$[b] [ppm]
2.41[c] (d; PCH_3)	3.86[c] (s; OCH_3)	7.68[d]	$\delta(^1H)$ [ppm]
$^2J_{PH}$ = 12.5 Hz	6.80-7.65	(m; C_6H_5)	
	(m; C_6H_4)		

[a] In n-Hexan. - [b] In $CHCl_3$. - [c] In $CDCl_3$. - [d] In Aceton-d_6.

3. Darstellung und Kristallstruktur von $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})Co_4(CO)_{10}$

Setzt man die Thioxophosphorane 1a,b in analoger Weise mit $Na[Co(CO)_4]$ in Diethylether bei 20°C um, so entstehen in beiden Fällen, wiederum unter Bruch der P=S-Bindung, die bisher noch unbekannten, vierfach schwefel- und phosphorverbrückten Cobaltcluster $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PR})Co_4(CO)_{10}$ (3a,b).



(2)

1a,b 3a,b

Die dunkelbraunen, thermisch stabilen Kristalle von 3a,b lösen sich in polaren organischen Solventien leicht, in weniger polaren Mitteln dagegen nur mäßig. An der Luft lassen sich beide Verbindungen nur in kristalliner Form ohne merkliche Zersetzung aufbewahren.

Die Kristallstruktur von 3b (vgl. Abb. 3) weist eine weitgehende Verwandtschaft mit $(\mu_4\text{-E})_2Co_4(CO)_{10}$ auf (E = PPh[40], S[41]). In allen drei Fällen überbrücken μ_4-Liganden symmetrisch ein aus Cobaltatomen gebildetes Viereck.

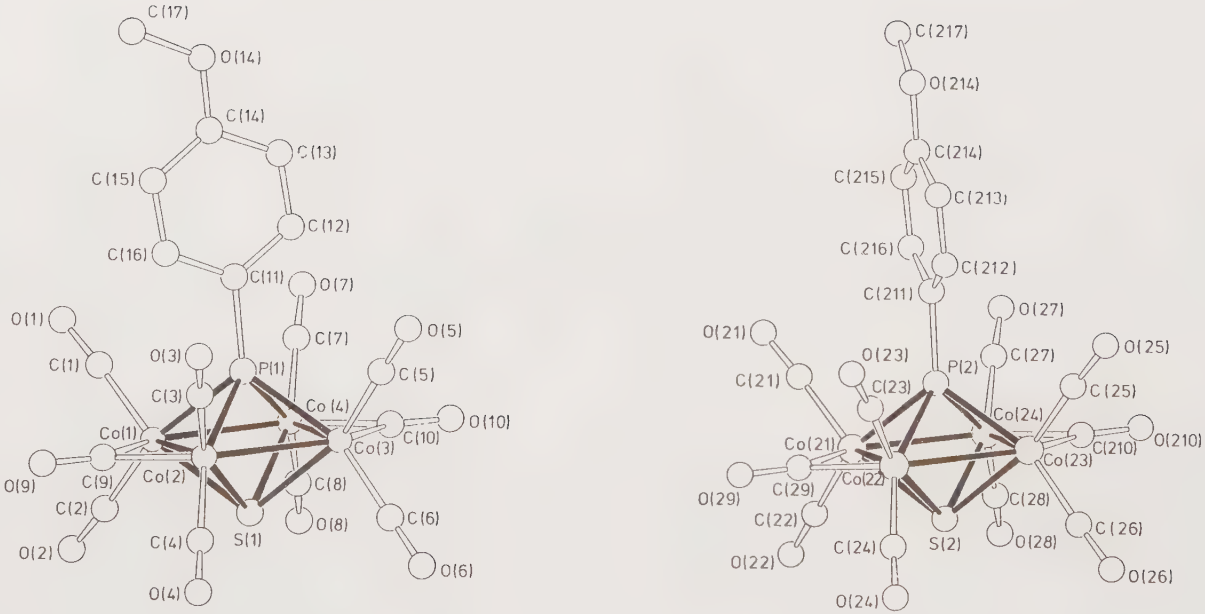


Abb. 3. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 3b (links Molekül A, rechts Molekül B)

Dahl[40] konnte zeigen, daß die Wechselwirkung der μ_4-Liganden untereinander die Länge der Metall-Metall-Bindungen beeinflußt. In Tab. 4 sind die wichtigsten Abstände und Winkel der drei Cluster einander gegenübergestellt, wobei innerhalb der Reihe eine schrittweise Veränderung der Parameter feststellbar ist.

Tab. 4. Vergleich der wichtigsten Atomabstände[a] [pm] und Winkel[a] [°] in den Clustern $E_2Co_4(CO)_{10}$ [E_2 = $(\mu_4\text{-PPh})_2$ (P_2)[40], $(\mu_4\text{-S})(\mu_4\text{-PC}_6H_4OCH_3\text{-}4)$ (S,P), $(\mu_4\text{-S})_2$ (S_2)[41]]

Abstände, Winkel	P_2	S,P	S_2
Co-Co[b]	252.0	250.6	248.0
Co-Co[c]	269.8	266.2	259.8
E···E	253.7	264.3	274
Co-P	224.0	223.4	
Co-S		227.7	225.8
Co-P-Co[b]	68.5	68.2	
Co-P-Co[c]	74.1	73.1	
Co-S-Co[b]		66.7	66.6
Co-S-Co[c]		71.5	70.2

[a] Mittelwerte. - [b] CO-verbrückt. - [c] Nicht verbrückt.

Mit einem P···P-Kontakt von 254 pm bewirken die (μ_4-PPh)-Reste eine geringfügige Ausdehnung des Vierecks, während die (μ_4-S)-Liganden mit einem S···S-Abstand von 274 pm eher eine kontrahierende Wirkung ausüben. Dieser Trend macht sich durch vergrößerte Co-P-Co- und verkleinerte Co-S-Co-Winkel bemerkbar, wobei der Einfluß auf die Metall-Phosphor- und -Schwefel-Abstände gering ist. Mit einer P···S-Entfernung von 264 pm läßt sich 3b als echtes Zwischenglied betrachten. Bei den symmetrieunabhängigen Molekülen A und B im Kristall von 3b sind verschiedene Orientierungen der Organylreste erkennbar (vgl. Abb. 3), bei der die Ausrichtung der Anisylgruppen parallel zu den Metall-Metall-Bindungen erfolgt. Dieses Isomeriephänomen ist auch bei anderen Clustern beobachtet worden[42]. Die Bindungsabstände und Winkel der Moleküle A und B finden sich in Tab. 5.

Tab. 5. Atomabstände [pm] und Winkel [°] des Cobaltclusters 3b (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Molekül A			
Atome	Abstand	Atome	Abstand
Co(1)-Co(2)	250.6(1)	Co(3)-Co(4)	250.5(1)
Co(1)-Co(4)	267.3(1)	Co(1)-S(1)	227.1(1)
Co(2)-Co(3)	264.3(1)	Co(2)-S(1)	227.9(1)

Fortsetzung von Tab. 5.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Co(3)-S(1)	228.1(1)	C(2)-O(2)	112.9(5)
Co(4)-S(1)	228.9(1)	C(3)-O(3)	112.6(5)
Co(1)-P(1)	223.0(1)	C(4)-O(4)	113.5(6)
Co(2)-P(1)	223.1(1)	C(5)-O(5)	113.0(5)
Co(3)-P(1)	222.6(1)	C(6)-O(6)	113.3(6)
Co(4)-P(1)	222.0(1)	C(7)-O(7)	113.9(6)
Co(1)-C(1)	178.6(4)	C(8)-O(8)	112.9(5)
Co(1)-C(2)	182.2(4)	C(9)-O(9)	115.1(5)
Co(1)-C(9)	196.0(4)	C(10)-O(10)	115.4(5)
Co(2)-C(3)	179.3(4)	P(1)-C(11)	179.4(4)
Co(2)-C(4)	180.9(5)	C(11)-C(12)	139.3(6)
Co(2)-C(9)	194.3(4)	C(11)-C(16)	138.3(5)
Co(3)-C(5)	179.1(4)	C(12)-C(13)	138.0(6)
Co(3)-C(6)	181.2(4)	C(13)-C(14)	139.0(6)
Co(3)-C(10)	194.0(4)	C(14)-C(15)	137.8(6)
Co(4)-C(7)	178.2(5)	C(15)-C(16)	138.4(6)
Co(4)-C(8)	181.2(4)	C(14)-O(14)	136.7(5)
Co(4)-C(10)	194.8(4)	C(17)-O(14)	142.7(6)
C(1)-O(1)	113.9(6)	S(1)···P(1)	263.9(1)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Co(4)-Co(1)-Co(2)	89.8(1)	Co(1)-Co(2)-S(1)	56.4(1)
Co(1)-Co(2)-Co(3)	90.2(1)	Co(1)-Co(2)-P(1)	55.8(1)
Co(2)-Co(3)-Co(4)	90.5(1)	Co(3)-Co(2)-S(1)	54.6(1)
Co(3)-Co(4)-Co(1)	89.6(1)	Co(3)-Co(2)-P(1)	53.6(1)
Co(2)-Co(1)-S(1)	56.7(1)	Co(2)-Co(3)-S(1)	54.6(1)
Co(2)-Co(1)-P(1)	55.9(1)	Co(2)-Co(3)-P(1)	53.7(1)
Co(4)-Co(1)-S(1)	54.4(1)	Co(4)-Co(3)-S(1)	56.9(1)
Co(4)-Co(1)-P(1)	52.9(1)	Co(4)-Co(3)-P(1)	55.6(1)

Fortsetzung von Tab. 5.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
P(1)-Co(1)-S(1)	71.8(1)	P(1)-Co(2)-C(4)	160.8(1)
Co(1)-Co(2)-C(3)	126.9(2)	P(1)-Co(3)-C(5)	93.1(1)
Co(1)-Co(2)-C(4)	125.2(2)	P(1)-Co(3)-C(6)	158.8(1)
Co(1)-Co(2)-C(9)	50.3(1)	P(1)-Co(4)-C(7)	94.1(1)
Co(1)-Co(4)-C(7)	109.8(1)	P(1)-Co(4)-C(8)	158.6(1)
Co(1)-Co(4)-C(8)	106.0(1)	Co(1)-P(1)-C(11)	123.5(1)
Co(1)-C(1)-O(1)	176.4(4)	P(1)-Co(2)-S(1)	71.6(1)
Co(1)-C(2)-O(2)	176.2(4)	P(1)-Co(3)-S(1)	71.7(1)
Co(1)-C(9)-O(9)	139.3(4)	P(1)-Co(4)-S(1)	71.6(1)
Co(2)-Co(1)-C(1)	126.8(1)	Co(1)-S(1)-Co(2)	66.8(1)
Co(2)-Co(1)-C(2)	125.0(1)	Co(2)-S(1)-Co(3)	70.8(1)
Co(2)-Co(1)-C(9)	49.8(1)	Co(3)-S(1)-Co(4)	66.5(1)
Co(2)-Co(3)-C(5)	106.3(1)	Co(4)-S(1)-Co(1)	71.8(1)
Co(2)-Co(3)-C(6)	105.8(1)	Co(1)-S(1)-Co(3)	106.6(1)
Co(2)-C(3)-O(3)	177.4(4)	Co(2)-S(1)-Co(4)	106.3(4)
Co(2)-C(4)-O(4)	176.9(4)	Co(1)-P(1)-Co(2)	68.4(1)
Co(2)-C(9)-O(9)	140.8(4)	Co(2)-P(1)-Co(3)	72.7(1)
Co(3)-Co(2)-C(3)	126.9(2)	Co(3)-P(1)-Co(4)	68.6(1)
S(1)-Co(1)-C(1)	161.9(1)	Co(4)-P(1)-Co(1)	73.8(1)
S(1)-Co(1)-C(2)	93.4(1)	Co(1)-P(1)-Co(3)	109.9(1)
S(1)-Co(2)-C(3)	158.6(2)	Co(2)-P(1)-Co(4)	110.4(1)
S(1)-Co(2)-C(4)	93.0(1)	Co(3)-Co(2)-C(4)	125.2(2)
S(1)-Co(3)-C(5)	160.2(1)	Co(3)-Co(4)-C(7)	123.7(2)
S(1)-Co(3)-C(6)	92.2(1)	Co(3)-Co(4)-C(8)	126.7(2)
S(1)-Co(4)-C(7)	162.6(1)	Co(3)-Co(4)-C(10)	49.7(1)
S(1)-Co(4)-C(8)	92.3(2)	Co(3)-C(5)-O(5)	178.4(4)
P(1)-Co(1)-C(1)	95.4(1)	Co(3)-C(6)-O(6)	176.2(4)
P(1)-Co(1)-C(2)	161.7(1)	Co(3)-C(10)-O(10)	140.7(4)
P(1)-Co(2)-C(3)	93.0(2)	Co(4)-Co(1)-C(1)	107.7(1)

Fortsetzung von Tab. 5.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Co(4)-Co(1)-C(2)	109.8(1)	P(1)-C(11)-C(16)	117.3(3)
Co(4)-Co(3)-C(5)	124.8(2)	C(12)-C(11)-C(16)	118.7(4)
Co(4)-Co(3)-C(6)	126.9(1)	C(11)-C(12)-C(13)	120.5(4)
Co(4)-Co(3)-C(10)	50.0(1)	C(12)-C(13)-C(14)	119.7(4)
Co(4)-C(7)-O(7)	178.2(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.5(4)
Co(4)-C(8)-O(8)	176.5(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119.1(4)
Co(4)-C(10)-O(10)	139.1(4)	C(11)-C(16)-C(15)	121.5(4)
Co(2)-P(1)-C(11)	122.8(1)	C(13)-C(14)-O(14)	115.2(4)
Co(3)-P(1)-C(11)	126.5(1)	C(15)-C(14)-O(14)	124.3(4)
Co(4)-P(1)-C(11)	126.8(1)	C(14)-O(14)-C(17)	116.6(4)
P(1)-C(11)-C(12)	124.0(3)		

Molekül B

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Co(21)-Co(22)	250.6(1)	Co(24)-P(2)	224.4(1)
Co(21)-Co(24)	265.6(1)	Co(21)-C(21)	180.0(4)
Co(22)-Co(23)	267.6(1)	Co(21)-C(22)	182.0(4)
Co(23)-Co(24)	250.6(1)	Co(21)-C(29)	194.0(4)
Co(21)-S(2)	227.5(1)	Co(22)-C(23)	179.3(4)
Co(22)-S(2)	226.7(1)	Co(22)-C(24)	180.8(5)
Co(23)-S(2)	228.0(1)	Co(22)-C(29)	195.1(4)
Co(24)-S(2)	227.5(1)	Co(23)-C(25)	178.3(5)
Co(21)-P(2)	224.3(1)	Co(23)-C(26)	182.6(5)
Co(22)-P(2)	223.8(1)	Co(23)-C(210)	194.9(4)
Co(23)-P(2)	224.2(1)	Co(24)-C(27)	178.0(5)

Fortsetzung von Tab. 5.

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Co(24)-C(28)	182.7(4)	C(210)-O(210)	115.8(5)
Co(24)-C(210)	192.8(4)	P(2)-C(211)	180.3(4)
C(21)-O(21)	112.6(5)	C(211)-C(212)	138.9(6)
C(22)-O(22)	113.0(5)	C(211)-C(216)	138.2(6)
C(23)-O(23)	113.4(5)	C(212)-C(213)	137.6(6)
C(24)-O(24)	113.8(6)	C(213)-C(214)	138.2(7)
C(25)-O(25)	113.7(6)	C(214)-C(215)	137.1(7)
C(26)-O(26)	112.5(6)	C(215)-C(216)	139.9(6)
C(27)-O(27)	114.2(6)	C(214)-O(214)	136.7(6)
C(28)-O(28)	112.4(5)	C(217)-O(214)	141.1(8)
C(29)-O(29)	115.0(5)	S(2)···P(2)	264.7(1)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Co(24)-Co(21)-Co(22)	90.1(1)	P(2)-Co(22)-S(2)	72.0(1)
Co(21)-Co(22)-Co(23)	89.9(1)	P(2)-Co(23)-S(2)	71.6(1)
Co(22)-Co(23)-Co(24)	89.6(1)	P(2)-Co(24)-S(2)	71.7(1)
Co(23)-Co(24)-Co(21)	90.4(1)	Co(21)-S(2)-Co(22)	67.0(1)
Co(22)-Co(21)-S(2)	56.4(1)	Co(22)-S(2)-Co(23)	72.1(1)
Co(22)-Co(21)-P(2)	55.9(1)	Co(23)-S(2)-Co(24)	66.8(1)
Co(24)-Co(21)-S(2)	54.3(1)	Co(24)-S(2)-Co(21)	71.4(1)
Co(24)-Co(21)-P(2)	53.7(1)	Co(21)-S(2)-Co(23)	107.1(1)
Co(21)-Co(22)-S(2)	56.7(1)	Co(22)-S(2)-Co(24)	107.2(1)
Co(21)-Co(22)-P(2)	56.1(1)	Co(21)-P(2)-Co(22)	68.0(1)
Co(23)-Co(22)-S(2)	54.2(1)	Co(22)-P(2)-Co(23)	73.4(1)
Co(23)-Co(22)-P(2)	53.4(1)	Co(23)-P(2)-Co(24)	68.0(1)
Co(22)-Co(23)-S(2)	53.7(1)	Co(24)-P(2)-Co(21)	72.6(1)
Co(22)-Co(23)-P(2)	53.3(1)	Co(21)-P(2)-Co(23)	109.6(1)
Co(24)-Co(23)-S(2)	56.5(1)	Co(22)-P(2)-Co(24)	109.2(1)
Co(24)-Co(23)-P(2)	56.1(1)	Co(21)-Co(22)-C(23)	122.6(1)
P(2)-Co(21)-S(2)	71.7(1)	Co(21)-Co(22)-C(24)	125.7(1)

Fortsetzung von Tab. 5.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Co(21)-Co(22)-C(29)	49.7(1)	S(2)-Co(21)-C(22)	91.7(1)
Co(21)-Co(24)-C(27)	109.8(1)	S(2)-Co(22)-C(23)	166.3(2)
Co(21)-Co(24)-C(28)	104.2(1)	S(2)-Co(22)-C(24)	90.7(1)
Co(21)-C(21)-O(21)	177.0(4)	S(2)-Co(23)-C(25)	164.5(2)
Co(21)-C(22)-O(22)	177.6(4)	S(2)-Co(23)-C(26)	92.5(2)
Co(21)-C(29)-O(29)	140.3(4)	S(2)-Co(24)-C(27)	163.7(1)
Co(22)-Co(21)-C(21)	123.8(1)	S(2)-Co(24)-C(28)	90.3(2)
Co(22)-Co(21)-C(22)	126.0(2)	P(2)-Co(21)-C(21)	95.1(1)
Co(22)-Co(21)-C(29)	50.1(1)	P(2)-Co(21)-C(22)	158.4(1)
Co(22)-Co(23)-C(25)	111.7(2)	P(2)-Co(22)-C(23)	96.2(2)
Co(22)-Co(23)-C(26)	107.6(2)	P(2)-Co(22)-C(24)	157.5(1)
Co(22)-C(23)-O(23)	176.2(4)	P(2)-Co(23)-C(25)	95.7(2)
Co(22)-C(24)-O(24)	176.6(4)	P(2)-Co(23)-C(26)	160.0(2)
Co(22)-C(29)-O(29)	139.4(4)	P(2)-Co(24)-C(27)	96.3(1)
Co(23)-Co(22)-C(23)	113.4(1)	P(2)-Co(24)-C(28)	157.0(2)
Co(23)-Co(22)-C(24)	105.0(1)	Co(21)-P(2)-C(211)	126.0(1)
Co(23)-Co(24)-C(27)	126.0(1)	Co(22)-P(2)-C(211)	125.7(1)
Co(23)-Co(24)-C(28)	125.6(1)	Co(23)-P(2)-C(211)	124.4(1)
Co(23)-Co(24)-C(210)	50.1(1)	Co(24)-P(2)-C(211)	125.1(1)
Co(23)-C(25)-O(25)	176.4(4)	P(2)-C(211)-C(212)	120.9(3)
Co(23)-C(26)-O(26)	176.6(4)	P(2)-C(211)-C(216)	120.4(3)
Co(23)-C(210)-O(210)	138.5(3)	C(212)-C(211)-C(216)	118.7(4)
Co(24)-Co(21)-C(21)	110.8(1)	C(211)-C(212)-C(213)	120.8(4)
Co(24)-Co(21)-C(22)	105.4(1)	C(212)-C(213)-C(214)	119.6(4)
Co(24)-Co(23)-C(25)	124.0(2)	C(213)-C(214)-C(215)	121.1(4)
Co(24)-Co(23)-C(26)	125.2(1)	C(214)-C(215)-C(216)	118.7(4)
Co(24)-Co(23)-C(210)	49.3(1)	C(211)-C(216)-C(215)	121.1(4)
Co(24)-C(27)-O(27)	177.5(4)	C(213)-C(214)-O(214)	114.9(4)
Co(24)-C(28)-O(28)	178.2(4)	C(215)-C(214)-O(214)	123.9(5)
Co(24)-C(210)-O(210)	140.9(4)	C(214)-O(214)-O(217)	117.5(4)
S(2)-Co(21)-C(21)	164.0(1)		

4. Massen-, IR- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der vierkernigen Cluster $(\mu_4\text{-}S)(\mu_4\text{-}PR)Co_4(CO)_{10}$

Die Zusammensetzung der Cluster 3a,b ergibt sich aus den Felddesorptions-Massenspektren, welche jeweils den Molekülpeak zeigen. 3a liefert auch ein elektronenstoßinduziertes Massenspektrum. Neben dem Molekülpeak erkennt man die schrittweise Eliminierung aller zehn CO-Moleküle bis zum $[(\mu_4\text{-}S)(\mu_4\text{-}PCH_3)Co_4]^+$-Skelett. Das Bruchstück $[Co_2P]^+$ wird als kleinstes noch zuzuordnendes Fragment nachgewiesen.

Im 5µ-Bereich der IR-Spektren (in n-Hexan) der Cluster 3a,b treten sechs meist gut aufgelöste CO-Absorptionen auf (vgl. Tab. 6 und Abb. 4). Charakteristisch für die verbrückenden CO-Liganden ist eine Bande unterhalb 1900 cm^{-1}.

In einer früheren Arbeit[40] wurde berichtet, daß $(\mu_4\text{-}PPh)_2Co_4(CO)_{10}$ im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) durch ein Signal bei δ = -251.1 ppm charakterisiert ist. Die hier beschriebenen P- und S-haltigen Cluster zeigen Singuletts bei δ = 111.4 (3a) und 118.0 ppm (3b) (in THF, -70°C). Die unterschiedlichen Einstellungsmöglichkeiten des Anisylsubstituenten im Kristall werden in Lösung durch die freie Drehbarkeit der P-C-Bindung aufgehoben. Wegen der Diskrepanz der Meßergebnisse ist aus Vergleichsgründen auch von $(\mu_4\text{-}PPh)_2Co_4(CO)_{10}$ ein $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum aufgenommen worden. In Übereinstimmung mit den gemischten Clustern und im Gegensatz zu Literaturdaten[40] tritt der ^{31}P-Kern bei δ = 130.0 ppm (in THF, -70°C) in Resonanz.

Tab. 6. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren (in n-Hexan) der Cobaltcluster $\underline{\underline{3}}\underline{a}$,$\underline{b}$

$\underline{\underline{3}}\underline{a}$		$\underline{\underline{3}}\underline{b}$	
2071 s	2022 sst	2087 s	2025 sst
2053 sst	2008 s	2052 sst	2012 sch
2044 m-st	1898 m	2043 st	1893 m

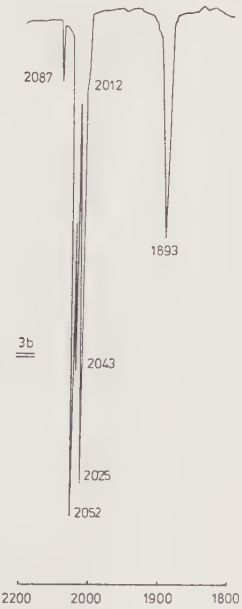


Abb. 4. IR-Spektrum (in n-Hexan) von $\underline{\underline{3}}\underline{b}$ im Bereich von 1800-2200 cm^{-1}

5. Diskussion über den vermutlichen Bildungsmechanismus der S- und RP-haltigen Eisen- und Cobalt-Cluster

Für die Konstruktion mehrkerniger Cluster mit μ_3- bzw. μ_4-PR- oder CR-Fragmenten werden in der Literatur unterschiedliche Wege vorgeschlagen. So berichtete Vahrenkamp[48] über das Konzept des stufenweisen Clusteraufbaus mit Hilfe von verbrückenden Liganden. Dagegen werden letztere in einem von Shapley und Hoffmann[31] theoretisch und experimentell untersuchten Reaktionsverlauf erst nach der Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen ausgebildet.

Um verschiedene Metalle schrittweise über verbrückende Liganden miteinander zu verknüpfen, muß nach Untersuchungen von Vahrenkamp[48] die Wechselwirkung des Brückenliganden mit dem Metall stärker sein als diejenige zwischen den Metallen. Der intermediär auftretende Komplex muß außerdem reaktive Zentren, wie labile Bindungen oder freie Elektronenpaare aufweisen. Ein experimenteller Beweis für diesen Weg der Clusterbildung gelang z.B. bei Einwirkung von $[(OC)_3Fe(PhPH)]_2$ (C) auf $Co_2(CO)_8$, wobei der vierkernige Komplex $(\mu_4\text{-}PPh)_2Co_2Fe_2(CO)_{11}$ (D) isoliert werden konnte (vgl. Schema 1).

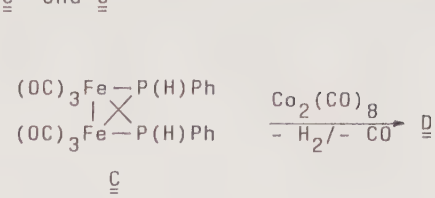
Bei der Umsetzung von Dichlorthioxophosphoranen (1) mit verschiedenen Carbonylmetallaten (vgl. Schema 1) sind neben Substitutions- und Additionsreaktionen auch Redoxprozesse zu erwarten, die ausgehend von $[Fe(CO)_4]^{2-}$,

Schema 1. Vergleich bekannter Verbindungen[48] (C, D, 5, 7) mit den bei der Bildung der Cluster 2 und 3 vermutlich auftretenden Zwischenstufen A, B, C' und C''

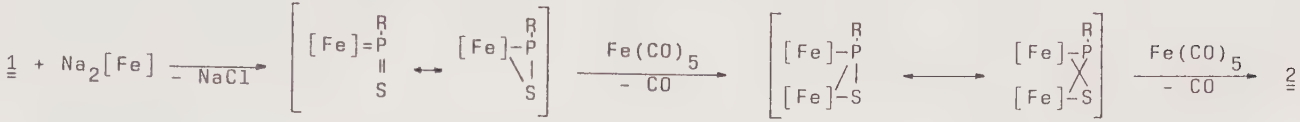
[Fe] = $Fe(CO)_4$ R = Me, Et, Ph,

[Co] = $Co(CO)_3$ 4-$CH_3OC_6H_4$

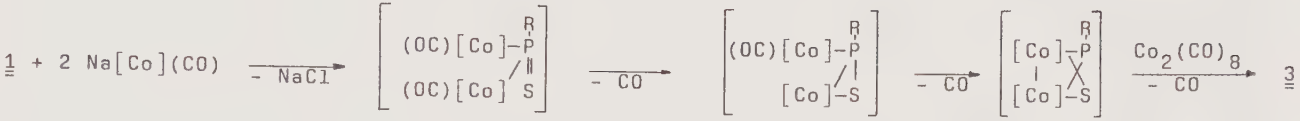
[Mo] = η^5-$C_5H_5Mo(CO)$ 1 = $RP(S)Cl_2$



C



A B C'



A B C''

A 5 7

$[Co(CO)_4]^-$ bzw. $[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-$ u.a. die neutralen Carbonylverbindungen $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ oder $[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ liefern. Die beiden anderen Reaktionstypen führen unter CO-Verlust vermutlich zu den Zwischenstufen $\underline{\underline{A}}$-$\underline{\underline{C}}'$ bzw. $\underline{\underline{A}}$-$\underline{\underline{C}}''$, welche den Vahrenkampschen Kriterien genügen. Somit können sich $\underline{\underline{C}}'$ und $\underline{\underline{C}}''$ durch Reaktion mit $Fe(CO)_5$ bzw. $Co_2(CO)_8$ zu den Clustern $\underline{\underline{2}}$ und $\underline{\underline{3}}$ stabilisieren.

Bei analoger Umsetzung von Dichlorthioxophosphoranen mit Carbonylmolybdän-Derivaten (vgl. Kap. II) entstehen den Zwischenstufen $\underline{\underline{B}}$-$\underline{\underline{C}}''$ entsprechende Komplexe $\underline{\underline{5}}$ und $\underline{\underline{7}}$, welche jedoch eine intakte P=S-Bindung enthalten und auf Grund der geringeren Neigung von Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl)molybdän-Komplexen zur Clusterbildung nicht mit einer neutralen Spezies zu mehrkernigen Verbindungen weiterreagieren.

Angeregt durch die Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen[49,50], die bei der Umsetzung von einkernigen Metallcarbonyl-Verbindungen mit Acetylenen eine metallinduzierte Spaltung der C≡C-Dreifachbindung zu Dialkylidin-Clustern beobachteten, unterwarfen Shapley und Hoffmann[31] die Acetylenkomplexe $(C_2Ph_2)M_3(CO)Cp_3$ (M = Rh, Ir; Cp = $\eta^5\text{-}C_5H_5$) einer Blitz-Vakuum-Pyrolyse und erhielten unter CO-Abspaltung in guten Ausbeuten die entsprechenden Dialkylidin-Komplexe $(PhC)_2M_3Cp_3$. Der Reaktionsverlauf wurde durch Vergleich mit bekannten, alkinhaltigen Metallclustern [51,52] und mit Hilfe theoretischer

Berechnungen auf der Grundlage der erweiterten Hückel-Theorie untersucht. Der Acetylen-Ligand ist zunächst über seine Mehrfachbindung an das vorgebildete Metallgerüst geknüpft. Durch Wanderung des Alkins vom Zentrum zu einer Kante des Clusters und Bruch der C≡C-Bindung entstehen anschließend μ_3-CR-Brücken. Entsprechend dem alkinanalogen Verhalten[53-55] der P≡S-Gruppe und der Neigung von Eisen- und Cobaltcarbonyl-Komplexen zur Clusterbildung ist eine gleichartige Reaktionsfolge bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen denkbar. Es müssen also intermediär, vermutlich ausgelöst durch 1, mehrkernige Carbonylverbindungen entstehen, die eine Spaltung der P≡S-Einheit und Ausbildung von 2 und 3 bewirken.

Nach diesen Ergebnissen ist ausgehend von Dichlorthioxophosphoranen und Carbonyl-Komplexen von Metallen der VIII. Nebengruppe ganz allgemein die gezielte Darstellung löslicher, S- und RP-haltiger Cluster möglich. Sie zählen zur Klasse homogener Katalysatoren und sind als Modellsubstanzen für die Katalyse an Metalloberflächen von zunehmendem Interesse. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist die Tatsache, daß die Metallcluster während des Katalysezyklus nicht zu monomeren Spezies abgebaut werden. Zu den Beispielen bei denen keine Fragmentierung auftritt, gehört $(\mu_4\text{-PPh})_2Co_4(CO)_{10}$[56,57]. Da diese Verbindung bereits als ausgezeichneter Hydroformylierungs-[58-61], CO-Hydrierungs-[62] und Homologisierungs-Katalysator[63] diente, liegt es nahe, von den bislang noch unbekannten, gemischten Clustern 3a,b ebenfalls katalytische Aktivität zu erwarten.

II. Stabilisierung von Thioxophosphanen und Dithioxophosphoranen in der Koordinationssphäre von Carbonylmetall-Komplexen

1. Thioxophosphan- und Dithioxophosphoran-Komplexe des Molybdäns - Synthese und Reaktionsverlauf

Bei Einwirkung der Dichlorthioxophosphorane 1a-d auf $Na[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]$ (4) in THF bei 20°C erhält man nach chromatographischer Trennung der Produkte im wesentlichen die Thioxophosphan- und Dithioxophosphoran-Komplexe $(RPS)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$ (5a-d) bzw. $(RPS_2)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$ (6b-d) (vgl. Schema 2). Es ist anzunehmen, daß bei ihrer Bildung der erste Reaktionsschritt aus einer Substitution von Cl^- durch $[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]^-$ in 1a-d besteht. Das hieraus resultierende Zwischenprodukt A kann mit überschüssigem 4 auf zweierlei Weise weiterreagieren. Einerseits besteht die Möglichkeit einer Zweitsubstitution zu B, das sich unter CO-Eliminierung und Knüpfung einer Molybdän-Schwefel-Bindung zu 5a-d stabilisiert. Andererseits ist auch eine Oxidation von noch nicht abreagiertem 4 zu $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ (im Reaktionsgemisch neben $[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ nachweisbar) durch A denkbar, der sich unter Beteiligung von 1 eine zum metallsubstituierten Dithiophosphinat-Anion C führende Schwefelübertragung anschließt, welches mit $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl$

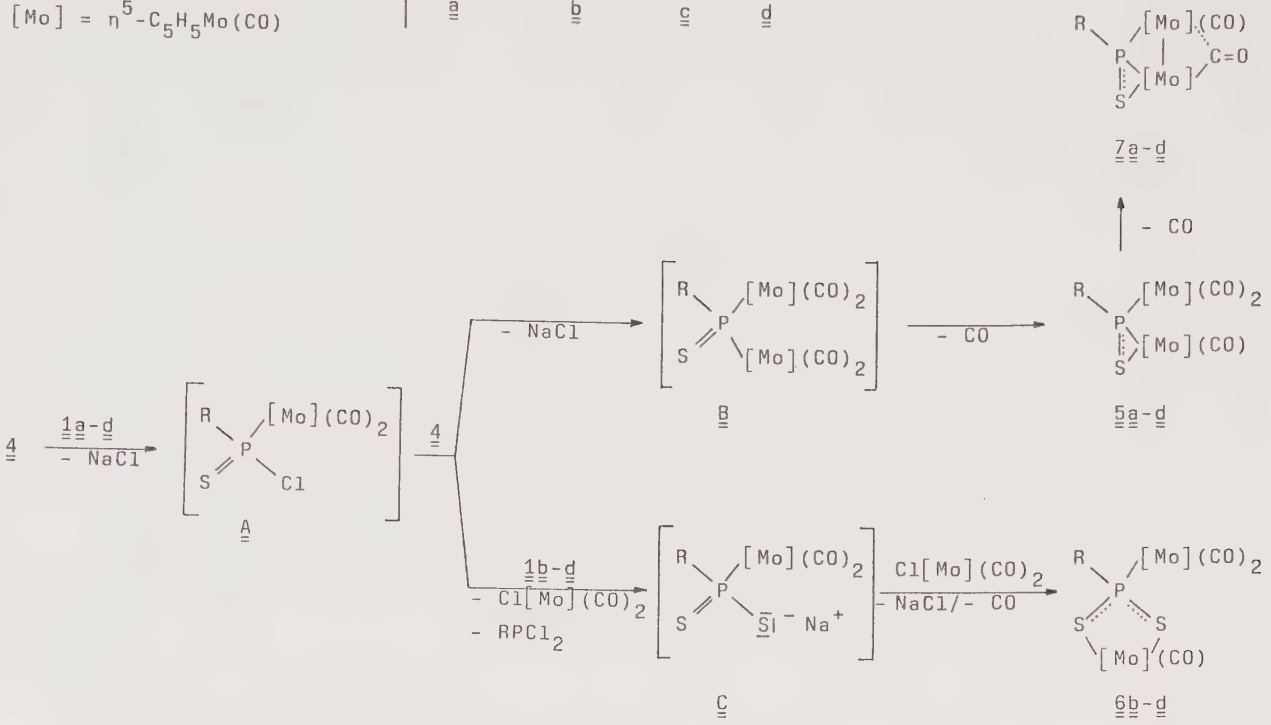
Schema 2. Reaktionsverlauf der Thioxophosphan- und Dithioxophosphoran-Komplexe 5-7

1 = $RP(S)Cl_2$

4 = $Na[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]$

[Mo] = $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)$

R	CH_3	4-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	C_2H_5
	a	b	c	d



6b-d liefert[43]. Der alternative Reaktionsweg ist wegen der relativ geringen Oxidationsempfindlichkeit von 4 allerdings wenig begünstigt. 6c,d entstehen in so geringen Mengen, daß sie nur noch IR-spektroskopisch nachweisbar sind (vgl. Tab. 9).

Gezielte Versuche, in die Metall-Phosphor-Bindung von 5 Schwefel aus 1 einzuschieben, sind durchweg mißlungen. Dieses Verhalten stützt die Auffassung, daß die Schwefelübertragung bereits zu einem früheren Zeitpunkt erfolgt.

Die dunkelbraunen Kristalle der Thioxophosphan- und Dithioxophosphoran-Komplexe 5a-d bzw. 6b, in denen beide Liganden jeweils als Vierelektronendonatoren fungieren, lösen sich in unpolaren Solventien mäßig, in polaren Mitteln jedoch leicht. Im Gegensatz zum kristallinen Zustand zersetzen sich ihre Lösungen allmählich schon bei 20°C, vor allem bei Anwesenheit von Luftsauerstoff. 5a-d spalten bei Raumtemperatur langsam ein CO-Molekül ab. Die Reaktion wurde am Beispiel von 5b quantitativ verfolgt, dabei erhält man die bereits von Alper[28] beschriebene Verbindung 7b. Der Nachweis von 7a,c,d gelingt IR-spektroskopisch (vgl. Tab. 9), da diese im 5µ-Bereich (in CCl_4) ein zu 7b identisches Absorptionsmuster aufweisen.

2. Kristallstruktur der Molybdän-Komplexe

Kürzlich wurde von dem zu 5a-d isolobalen Komplex $(CH_3PS)Mn_2(CO)_9$ eine Röntgenstrukturanalyse[27] durchgeführt. Der Thioxophosphan-Ligand ist "side-on" mit einem $Mn(CO)_4$-Komplexfragment und "end-on" über das Phosphoratom mit einer $Mn(CO)_5$-Gruppe verknüpft. Bei einem Atomabstand von 203 pm weist die P=S-Funktion deutliche π-Bindungsanteile auf. Die sterisch anspruchsvolle $Mn(CO)_5$-Einheit bedingt eine starke Aufweitung des Mn-P-Mn-Winkels. Auf Grund des vorliegenden spektroskopischen Materials läßt sich das Strukturmodell auch auf die neuen Molybdän-Komplexe 5a-d übertragen. Sie zeigen eine enge strukturelle Beziehung zu den η^2-Thiophosphinito-Komplexen von Eisen[15] und Molybdän[44], in denen lediglich der metallorganische η^5-$C_5H_5Mo(CO)_3$-Rest am Phosphor durch einen organischen Substituenten ausgetauscht ist.

Der Röntgenstrukturanalyse läßt sich entnehmen, daß 6b ein intaktes Anisyldithioxophosphoran-Fragment enthält (vgl. Abb. 5). Durch die zusätzliche, auffallend lange Mo(1)-P-Einfachbindung erhält der Phosphor, im Gegensatz zum freien Dithioxo(tri-t-butylphenyl)phosphoran[26], eine nahezu ideale tetraedrische Umgebung (vgl. Tab. 7). Die an die η^5-$C_5H_5Mo(CO)_2$-Einheit geknüpften Schwefelatome fungieren als Dreielektronendonator.

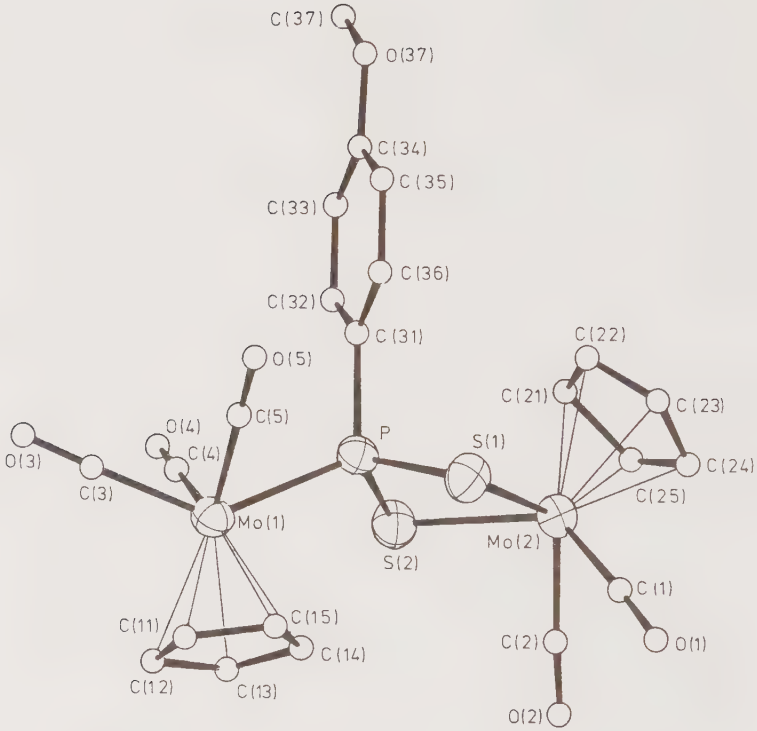


Abb. 5. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von 6b

Entsprechend einem geringeren π-Anteil sind die P=S-Abstände in 6b im Vergleich zum $C_6H_2[C(CH_3)_3]_3PS_2$ von 190 auf 204 pm aufgeweitet. Ebenso wie die Mo(1)-P-

Entfernung, findet man auch die Mo(2)-S(1)- und Mo(2)-S(2)-Distanzen im oberen Bereich von Einfachbindungen. Diese Wechselwirkung bedingt eine Verengung des S-P-S-Winkels auf 101°. Die Ebenen P, S(1), S(2) und Mo(2), S(1), S(2) bilden untereinander einen Interplanarwinkel von 24.5°.

Die Struktur von 7b wurde unlängst von Alper[28] ermittelt. Der Mo-Mo-Einfachbindungsabstand von 324.5 pm entspricht dem in $[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]_2$[45]. Er ist jedoch kürzer als in den meisten vergleichbaren Verbindungen[46,47] mit einem verbrückenden Liganden. Während der Phosphor die beiden molybdänhaltigen Molekülteile unsymmetrisch mit Distanzen von 233 und 245 pm überbrückt, ist der Schwefel nur an das Molybdän-Fragment mit der größeren Mo-P-Entfernung geknüpft. Dies deutet auf eine kombinierte σ- und π-Koordination des Thioxophosphan-Liganden, wobei der Phosphor an ein Metall mit einer σ-Bindung und die P=S-Einheit durch eine π-Bindung an das andere Molybdänatom gebunden ist.

Tab. 7. Atomabstände [pm] und Winkel [°] des Molybdän-Komplexes 6b (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mo(1)-C(3)	199(2)	Mo(1)-C(14)	234(2)	Mo(2)-C(23)	227(2)
Mo(1)-C(4)	198(2)	Mo(1)-C(15)	229(2)	Mo(1)-P	253.2(4)
Mo(1)-C(5)	198(2)	Mo(2)-C(1)	190(2)	Mo(2)-S(1)	255.2(4)
Mo(1)-C(11)	230(2)	Mo(2)-C(2)	195(2)	Mo(2)-S(2)	254.8(5)
Mo(1)-C(12)	231(2)	Mo(2)-C(21)	237(2)	S(1)-P	203.5(6)
Mo(1)-C(13)	235(2)	Mo(2)-C(22)	238(2)	S(2)-P	205.0(6)

Fortsetzung von Tab. 7.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mo(2)-C(24)	223(2)	C(12)-C(13)	142(3)	C(32)-C(33)	141(2)
Mo(2)-C(25)	230(2)	C(13)-C(14)	140(3)	C(33)-C(34)	142(3)
P-C(31)	185(1)	C(14)-C(15)	133(3)	C(34)-C(35)	131(3)
C(1)-O(1)	120(2)	C(21)-C(22)	131(3)	C(35)-C(36)	140(2)
C(2)-O(2)	116(2)	C(21)-C(25)	146(4)	C(34)-O(37)	138(2)
C(3)-O(3)	116(3)	C(22)-C(23)	130(3)	C(37)-O(37)	138(2)
C(4)-O(4)	115(2)	C(23)-C(24)	134(3)	C(41)-C(42)	152(4)
C(5)-O(5)	114(2)	C(24)-C(25)	137(3)	C(42)-C(43)	152(4)
C(11)-C(12)	139(3)	C(31)-C(32)	136(2)		
C(11)-C(15)	138(3)	C(31)-C(36)	140(2)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel
P-Mo(1)-C(3)	136.0(5)	S(2)-P-C(31)	108.0(5)
P-Mo(1)-C(4)	77.1(5)	Mo(2)-C(1)-O(1)	177(1)
P-Mo(1)-C(5)	77.5(4)	Mo(2)-C(2)-O(2)	176(2)
C(3)-Mo(1)-C(4)	78.0(8)	Mo(1)-C(3)-O(3)	176(2)
C(3)-Mo(1)-C(5)	77.6(7)	Mo(1)-C(4)-O(4)	177(2)
C(4)-Mo(1)-C(5)	109.9(6)	Mo(1)-C(5)-O(5)	178(1)
S(1)-Mo(2)-S(2)	76.5(1)	P-C(31)-C(32)	122(1)
S(1)-Mo(2)-C(1)	80.9(6)	P-C(31)-C(36)	118(1)
S(1)-Mo(2)-C(2)	119.5(6)	C(32)-C(31)-C(36)	120(1)
S(2)-Mo(2)-C(1)	130.4(4)	C(31)-C(32)-C(33)	122(2)
S(2)-Mo(2)-C(2)	81.4(6)	C(32)-C(33)-C(34)	117(2)
C(1)-Mo(2)-C(2)	72.4(9)	C(33)-C(34)-O(37)	121(2)
Mo(2)-S(1)-P	88.7(2)	C(35)-C(34)-O(37)	118(2)
Mo(2)-S(2)-P	88.5(2)	C(33)-C(34)-C(35)	121(2)
Mo(1)-P-S(1)	114.9(2)	C(34)-C(35)-C(36)	122(2)
Mo(1)-P-S(2)	111.3(2)	C(31)-C(36)-C(35)	118(2)
Mo(1)-P-C(31)	114.5(5)	C(34)-O(37)-C(37)	120(2)
S(1)-P-S(2)	101.2(3)	C(41)-C(42)-C(43)	109(3)
S(1)-P-C(31)	106.0(5)		

3. Spektroskopische Untersuchungen von $(RPS)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$, $(RPS_2)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$ und $(RPS)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4$

Während sich die Molmassen von 5d und 6b nur durch Felddesorptions-Massenspektren belegen lassen, beobachtet man in den elektronenstoßinduzierten Massenspektren von 5a-c (vgl. Tab. 8) erwartungsgemäß zuerst die schrittweise Abspaltung aller CO-Liganden. Bemerkenswerterweise tritt im Spektrum von 5b das Bruchstück $[(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_5]^+$ mit beachtlicher Intensität auf. Ausgehend vom Molekülion wird somit formal 4-$CH_3OC_6H_4P{=}S$ abgespalten.

Die Anwesenheit von $Mo(CO)_3$- bzw. $Mo(CO)_2$-Gruppierungen bedingt im 5µ-Bereich der IR-Spektren (in CCl_4) von 5a-d vier bzw. fünf und in denjenigen von 6b-d und 7a-d vier CO-Absorptionen (vgl. Abb. 6 und Tab. 9).

Eindeutig kann im IR-Spektrum (in KBr) von 6b nur die symmetrische PS_2-Valenzschwingung[43] aufgefunden werden, da $\nu_{as}(PS_2)$ durch intensive Absorptionen der M-C-O-Deformationsschwingungen verdeckt ist. Auf ähnliche Schwierigkeiten stößt man bei der Zuordnung der P=S-Schwingungen in den Spektren der Thioxophosphan-Komplexe 5.

Die $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren (vgl. Tab. 10) von 5 und 6b sind durch je ein Singulett gekennzeichnet, das im Falle von 6b gegenüber 5 deutlich tieffeldverschoben ist.

Infolge ^{31}P-Kopplung beobachtet man in den ^1H-NMR-

Tab. 8. Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Thioxophosphan-Komplexe 5a-c (Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 200°C; m/e bezogen auf ^{98}Mo; Intensitäten in Klammern, bezogen auf den Basispeak mit I = 100%)

Fragment m/e	5a	5b	5c
$[M]^+$	544 (16)	636 (1)	606 (2)
$[M - CO]^+$	516 (7)	608 (3)	578 (2)
$[M - 2\ CO]^+$	488 (8)	580 (2)	550 (1)
$[M - 3\ CO]^+$	460 (4)	552 (1)	522 (1)
$[M - 4\ CO]^+$	432 (32)	524 (12)	494 (7)
$[M - 5\ CO]^+$	404 (100)	496 (23)	466 (21)
$[(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_5]^+$		466 (21)	
$[C_5H_5Mo(CO)_3]^+$	247 (11)	247 (28)	247 (4)
$[C_5H_5Mo(CO)_2]^+$	219 (8)	219 (35)	219 (3)
$[C_5H_5Mo(CO)]^+$	191 (15)	191 (21)	191 (5)
$[C_5H_5Mo]^+$	163 (44)	163 (100)	163 (21)
$[Mo]^+$	98 (8)	98 (5)	98 (7)
$[C_5H_6]^+$	66 (20)	66 (50)	66 (100)

Tab. 9. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von 5-7 (in CCl_4)

5a	5b	5c	5d
2032 st	2034 st	2036 st	2033 st
	1968 st	1971 st	
1959 sst	1960 sst	1963 sst	1958 sst
1939 m	1938 m	1940 m	1938 m
1854 m	1852 m	1852 m	1851 m

6b	6c	6d	7a-d
2034 st	2036 st	2036 st	1975 m
1968 sch	1974 sch	1965 sch	1949 sst
1956 sst	1958 sst	1957 sst	1888 st
1869 m	1870 m	1868 m	1847 s

Spektren (vgl. Tab. 10) von 5 und 6b für die η^5-C_5H_5-Protonen am endocyclischen Molybdän ein Dublett, während die entsprechenden H-Kerne der an das exocyclische Molybdän gebundenen η^5-C_5H_5-Einheit keine Kopplungen aufweisen.

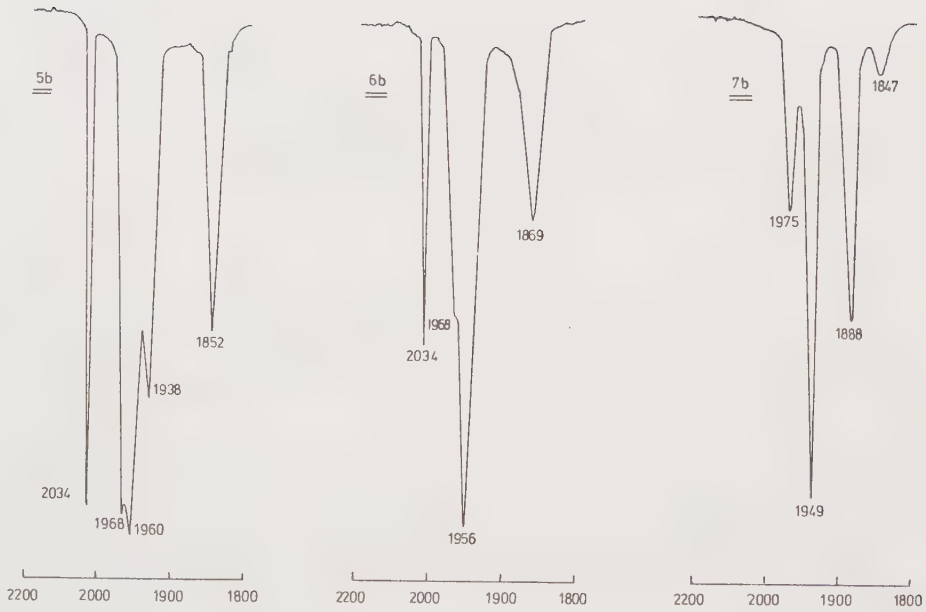


Abb. 6. C≡O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (in CCl_4) von 5b, 6b und 7b im Bereich von 2200-1800 cm^{-1}

Tab. 10. ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Verbindungen 5a-d und 6d [δ in ppm, J in Hz]

	^{1}H-NMR[a)]		Zuordnung	$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR[b)]
5a	1.94 (d)	$^{2}J_{PH}$ = 6.8	CH_3	7.2 (s)
	5.33 (s)		C_5H_5	
	5.36 (d)	$^{3}J_{PH}$ = 0.9	C_5H_5	
5b	3.79 (s)		OCH_3	2.8 (s)
	4.95 (s)		C_5H_5	
	5.38 (d)	$^{3}J_{PH}$ = 0.8	C_5H_5	
	6.68-7.67 (m)		C_6H_4	
5c	4.81 (s)		C_5H_5	2.8 (s)
	5.24 (d)	$^{3}J_{PH}$ = 0.8	C_5H_5	
	7.04-7.84 (m)		C_6H_5	
5d	0.75-1.95 (m)		CH_3	19.6 (s)
	2.20-3.10 (m)		CH_2	
	5.34 (s)		C_5H_5	
	5.36 (d)	$^{3}J_{PH}$ = 0.9	C_5H_5	
6b	3.92 (s)		OCH_3	167.4 (s)
	5.19 (s)		C_5H_5	
	5.83 (d)	$^{4}J_{PH}$ = 0.7	C_5H_5	
	6.96-8.10 (m)		C_6H_4	

[a)] In $CDCl_3$. - [b)] In THF.

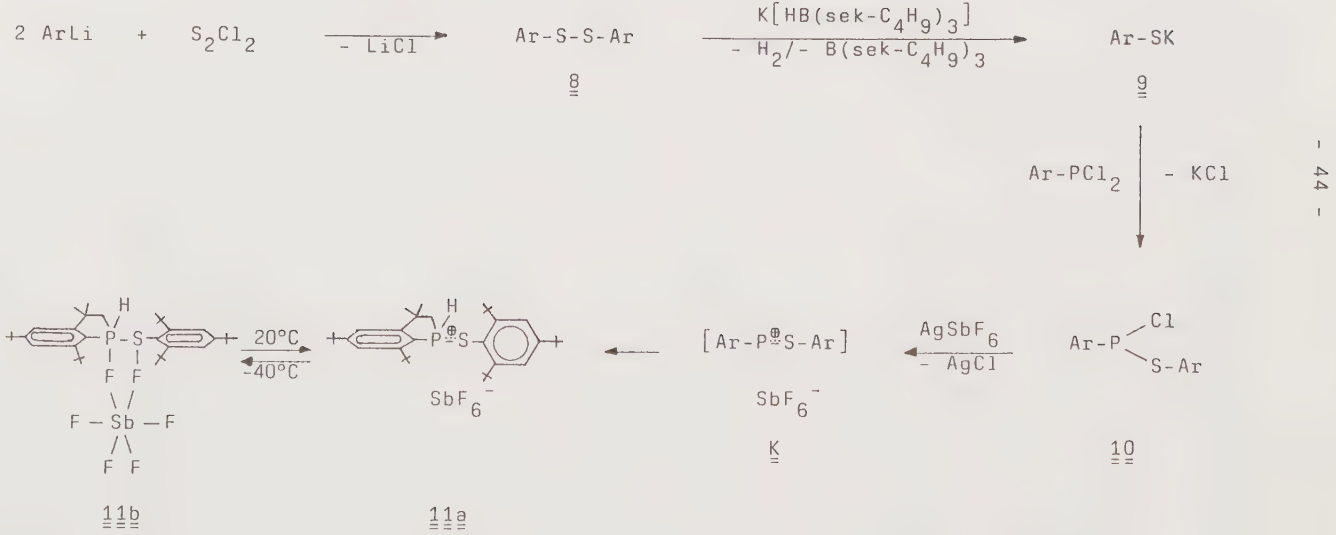
III. Versuche zur Stabilisierung von σ^2,λ^3-Phosphor mit P=S-(p-p)$_\pi$-Bindung

Bislang ist es selbst mit Hilfe von sterisch extrem anspruchsvollen Organylresten und bei Temperaturen bis herab zu -80°C nicht gelungen stabile Thioxophosphane, z.B. durch Enthalogenierung von $ArP(S)Cl_2$[64] (Ar = 2,4,6-Tri-t-butylphenyl) mit hochreaktivem Magnesium[65] oder durch Me_3SiCl-Eliminierung aus $ArP(SiMe_3)_2$[66] und SCl_2, zu erzeugen[67]. Auf Grund der hier gewonnenen Erfahrungen muß die Behauptung von Yoshifuji[14] angezweifelt werden, daß bei der Enthalogenierung von $PhP(S)Cl_2$ mit Magnesium freies PhP=S entsteht. Dieses Molekül hätte eine so kurze Lebensdauer, daß eine Reaktion mit Dimethylbutadien wenig wahrscheinlich erscheint.

Offensichtlich reicht zur Verhinderung von Oligomerisierungsreaktionen[17-22] oder P=S-Bindungsspaltungen[25] die einseitige Abschirmung der P=S-Gruppe am Phosphor durch geeignete Substituenten nicht aus. Diese Schwierigkeit sollte umgangen werden können, wenn die P=S-Funktion, analog den Diphosphenen[5,11], von beiden Seiten geschützt wird. Deshalb befaßt sich der letzte Teil dieser Arbeit mit Versuchen zur Erzeugung des mit ArP=PAr isoelektronischen und isosteren Mercaptophosphenium-Kations $ArP^{\oplus}SAr$.

Als Vorstufe für die Erzeugung von $ArP^{\oplus}\text{-}^{\ominus}SAr$ (K) dient das Arylchlormercaptophosphan 10, welches man durch Kopplung von $ArPCl_2$[3] mit ArSK (9) unter KCl-Abspaltung erhält (vgl. Schema 3). Die Umsetzung verläuft mit quantitativer Ausbeute, da die sterisch anspruchsvollen Ar-Reste keine Zweitsubstitution erlauben. Zur Darstellung des Thiophenolats 9 muß das Disulfan ArSSAr (8) reduktiv gespalten weden. Die Beständigkeit von 8 gegenüber vielen gebräuchlichen Reduktionsmitteln bedingt jedoch ausgewählte Reagenzien und lange Reaktionszeiten. So bewirken weder $LiAlH_4$[68] noch geschmolzenes Natrium in siedendem Diethylenglykoldimethylether eine Spaltung der S-S-Bindung. Als brauchbares Reduktionsmittel erweist sich dagegen $K[HB(sek\text{-}C_4H_9)_3]$ (K-Selektrid) in n-Hexan. Der von Rundel[68] vorgeschlagene Weg, das Disulfan 8 durch Einwirkung von elementarem Schwefel auf die Grignard-Verbindung ArMgBr zu gewinnen, ist nicht reproduzierbar. Ursache hierfür dürfte die extreme Abschirmung der reaktiven Zentren sein. Zwar gelingt durch Verwendung von Magnesium-Anthracen[69] anstelle des reaktionsträgeren Magnesiums[68] die vollständige Umsetzung mit ArBr[70] zur Grignard-Verbindung, jedoch wird nach der anschließenden Reaktion mit Schwefel[68,71] oder S_2Cl_2 8 nur in Spuren isoliert. Günstiger als ArMgBr erweist sich ArLi[72], welches mit S_2Cl_2 das Disulfan in besseren Ausbeuten liefert.

Schema 3. Synthese des Mercaptophosphenium-Kations $ArP^{\oplus}SAr$ (K) und dessen Umlagerung zu 11
(Ar = 2,4,6-Tri-t-butylphenyl)



Die für die Bildung des Mercaptophosphenium-Kations $\underline{\underline{K}}$ notwendige Chlorid-Abspaltung aus $\underline{\underline{10}}$ erfordert ein in organischen Solventien leicht lösliches Salz. Das eliminierte Metallchlorid sollte in diesem Medium gleichzeitig schwerlöslich sein. Außerdem darf das Anion nicht mit $\underline{\underline{K}}$ wechselwirken. Die geforderten Parameter werden am ehesten von $AgSbF_6$ erfüllt, das mit $\underline{\underline{10}}$ bei 0°C in Diethylether glatt reagiert. Das Elektronendefizit am Phosphor im intermediär entstehenden Mercaptophosphenium-Kation $\underline{\underline{K}}$ ist jedoch so erheblich, daß, wie bei protonierten Diphosphenen[73], sofort durch intramolekulare oxidative Addition Einschiebung des kationischen Phosphors in die C-H-Bindung einer orthoständigen t-Butylgruppe eintritt. Das gebildete, quartäre Phosphoniumsalz $\underline{\underline{11}}$ läßt sich als Phosphaindol-Derivat bezeichnen.

Die Löslichkeit der gelben, kinetisch und thermodynamisch stabilen Verbindung $\underline{\underline{8}}$ nimmt mit zunehmender Polarität des organischen Solvens ab. Das Kaliumsalz $\underline{\underline{9}}$ verhält sich bezüglich seiner Löslichkeit erwartungsgemäß genau umgekehrt. $\underline{\underline{10}}$ kristallisiert aus Aceton in farblosen Plättchen, die gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit mäßig empfindlich sind und sich in allen gängigen organischen Mitteln leicht lösen. Die hygroskopische, farblose Phosphonium-Verbindung $\underline{\underline{11}}$ fällt als nadelförmige Kristalle an, die sich überraschenderweise in unpolaren organischen Medien (z.B. n-Hexan) fast genau so leicht lösen wie in polaren Solventien (z.B. THF). Während sich Kristalle und Lösungen

von 11 erst bei 53°C zersetzen bzw. wenige Minuten stabil sind, erfolgt rasche Zersetzung beim Entfernen des Solvens im Vakuum oberhalb 0°C.

1. Spektroskopische Untersuchungen der 2,4,6-tri-t-butylphenyl-substituierten Edukte, Zwischen- und Endprodukte

Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum von 8 kann neben dem intensiven Molekülpeak das $[ArS]^+$-Bruchstück nachgewiesen werden. Die Molmassen von 10 und 11 beobachtet man dagegen nur im Felddesorptions-Massenspektrum. Im Falle von 11 sind das Kation $[Ar'P(H)SAr]^+$ (Ar'P = 5,7-Di-t-butyl-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-phosphaindol) und der Donor-Akzeptor-Komplex $[Ar'P(H)SAr \cdot SbF_6]^+$ erkennbar. Bei Aufnahme des Felddesorptions-Massenspektrums von 11 tritt teilweise Hydrolyse ein. Deshalb beobachtet man noch weitere Peaks geringerer Intensität, die m/e = 571 $\{[Ar'P(H)SAr \cdot H_2O]^+\}$ und 786 $\{[Ar'P(H)SAr \cdot SbF_5OH]^+\}$ (bezogen auf ^{121}Sb) entsprechen.

Die Dominanz der Ar-Substituenten in den Molekülen 8-11 spiegelt sich in den ^{1}H-NMR- und IR-Spektren wieder. In letzteren wirken sich die unterschiedlichen P- und S-haltigen, funktionellen Gruppen nur wenig auf die Vibrations-, Deformations- und Gerüstschwingungen der organischen Reste aus (vgl. Abb. 7). So machen sich jeweils $\nu(CH_3)$-Schwingungen

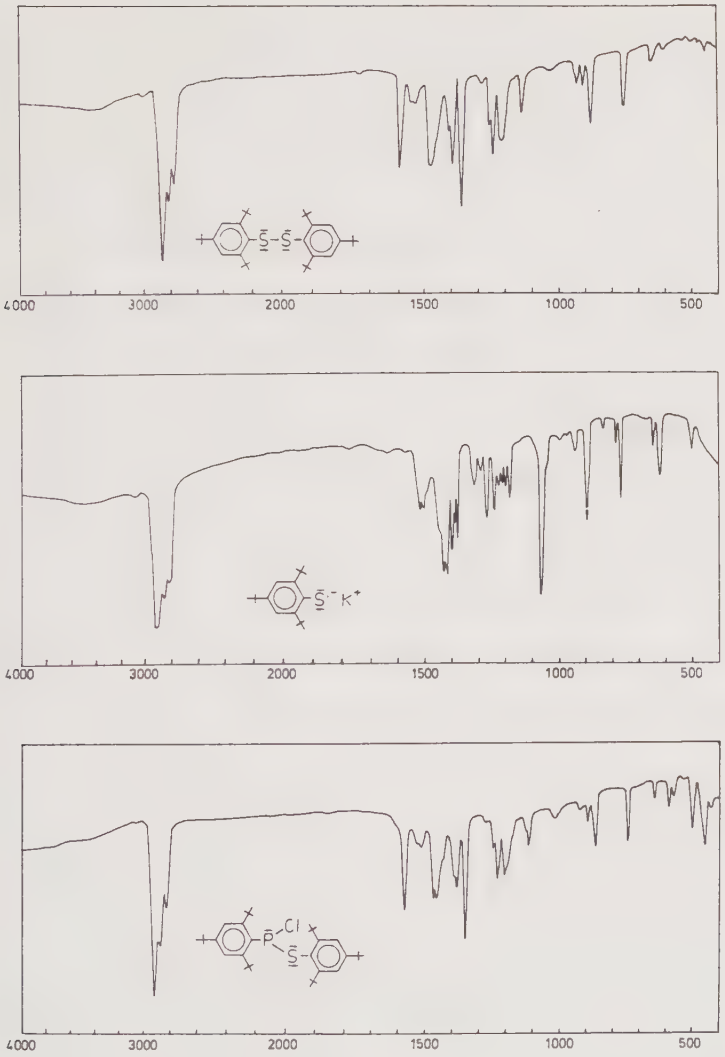


Abb. 7. IR-Spektren (in KBr) von 8-10 im Bereich von 400-4000 cm^{-1}

als intensivste Absorptionsbanden im Bereich von 2800-3000 cm^{-1} bemerkbar. $\underline{\underline{10}}$ zeigt im IR-Spektrum (in KBr) zusätzliche Banden bei 460 und 510 cm^{-1}, die, möglicherweise gekoppelten, P-Cl- und P-S-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Schwingungsspektren (in THF) von $\underline{\underline{11}}$ zwischen -100 und 25°C lassen ν(P=S) als lagekonstante Bande bei 524 cm^{-1} erkennen. Eine zusätzliche Absorption beobachtet man unterhalb -30°C zwischen 580 und 590 cm^{-1}, deren Intensität oberhalb dieser Temperatur rasch abnimmt. Die Reversibilität dieser Erscheinung legt eine Wechselwirkung zwischen den $[Ar'P(H)SAr]^+$- und SbF_6^--Ionen nahe ($\underline{\underline{11b}}$), deren P-F- bzw. S-F-Brückenschwingungen bei tiefen Temperaturen erscheinen. Eine der P=S-Valenzschwingung von $\underline{\underline{11}}$ entsprechende Bande bei 530 cm^{-1} (in Polyethylen bei 20°C) deutet auf merkliche π-Anteile der Bindung hin.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen $\underline{8}$, $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$ zeigen deutliche Temperaturabhängigkeit (vgl. Tab. 11), da die 2,4,6-Tri-t-butylphenyl-Substituenten eine Wechselwirkung untereinander und mit der unmittelbaren Umgebung ausüben. So ist die Rotation der organischen Reste um die zentrale, funktionelle Gruppe wegen des enormen Platzbedarfs der ortho-ständigen t-Butylgruppen und der freien Elektronenpaare des Phosphors und Schwefels behindert. Die bei Rotationsbehinderung nicht mehr äquivalenten aromatischen Protonen und die ortho-ständigen C_4H_9-Kerne führen zu breiten Signalen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung.

Tab. 11. ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 8-11 [δ in ppm]

8 (30°C)			8 (103°C)[b]		9 (20°C)[c]	
0.99[a]	1.15[b]	(s; 18H, o-t-Bu)				
1.27	1.27	(s; 18H, p-t-Bu)	1.29	(s; 18H, p-t-Bu)	1.18	(s; 9H, p-t-Bu)
1.64	1.75	(s; 18H, o-t-Bu)	1.46	(s; 36H, o-t-Bu)	1.65	(s; 18H, o-t-Bu)
7.16	7.23	(s; 2H, C_6H_2)	7.40	(s; 4H, C_6H_2)	6.90	(s; 2H, C_6H_2)
7.38	7.48	(s; 2H, C_6H_2)				

10 (-20°C)[a]	10 (20°C)[a]	11a (20°C)[a]
0.93 (s; 9H, o-t-Bu)	0.95 (s; 9H, o-t-Bu)	0.93 (s; 9H, o-t-Bu)
1.26 (s; 9H, p-t-Bu)	1.26 (s; 9H, p-t-Bu)	1.27 (s; 9H, p-t-Bu)
1.28[d] (9H, o-t-Bu)	1.29 (s; 9H, p-t-Bu)	1.30 (s; 9H, 7-t-Bu)
1.29 (s; 9H, p-t-Bu)	1.48 (s; 18H, o-t-Bu)	1.33 (s; 6H, 3-Me)
1.62 (s; 9H, o-t-Bu)	1.62 (s; 9H, o-t-Bu)	1.58 (s; 9H, 5-t-Bu)
1.66 (s; 9H, o-t-Bu)	7.06-7.47	1.64 (s; 9H, o-t-Bu)
7.06-7.46	(m; 4H, C_6H_2)	2.15-2.45 (m; 2H, CH_2)
(m; 4H, C_6H_2)		7.35-7.80 (m; 4H, C_6H_2)
		7.76 (d; 1H, PH)
		($^1J_{PH}$ = 560 Hz)

[a] In $CDCl_3$. - [b] In Toluol-d_8. - [c] In Dimethylsulfoxid-d_6. - [d] Verdeckt.

Wegen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jedoch nur das Verhalten der t-Butyl-Substituenten untersucht.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (in Toluol-d_8) von 8 (vgl. Abb. 8)

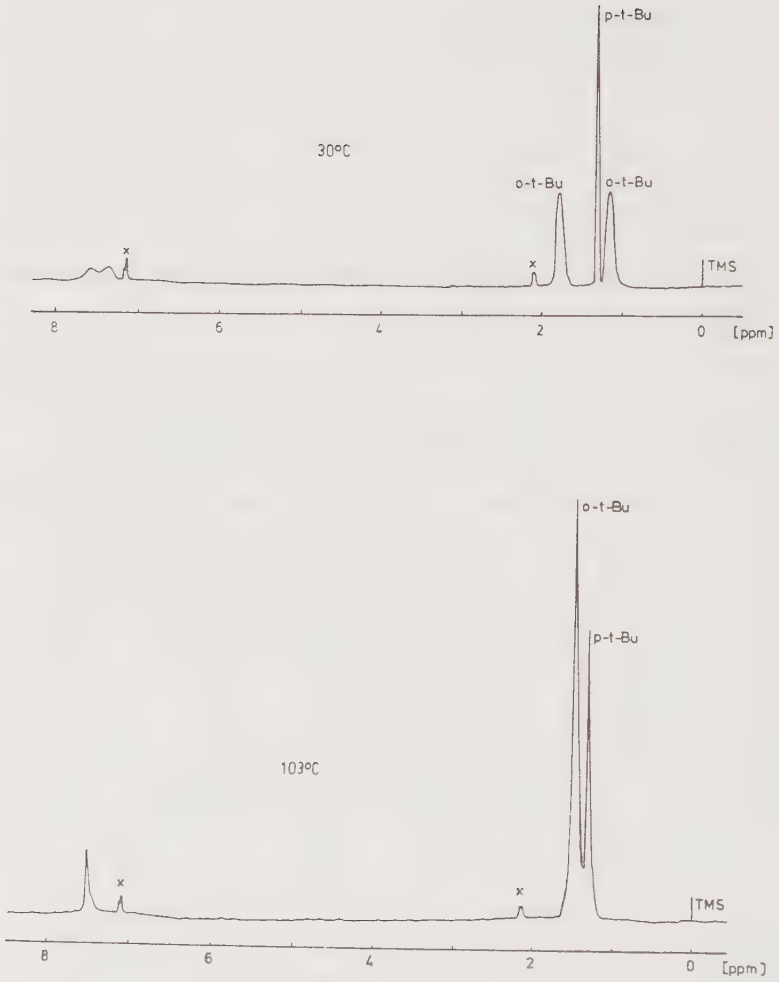


Abb. 8. ^{1}H-NMR-Spektrum (in Toluol-d_8) von 8 bei 30 und 103°C (x = Toluol)

treten bei 30°C drei Signale auf, die unterschiedlich abgeschirmten C_4H_9-Paaren entsprechen. Das scharfe Singulett bei δ = 1.27 ppm zeigt die Resonanz der para-ständigen t-Butylgruppen, während die breiten Peaks bei δ = 1.15 und 1.75 ppm den ortho-ständigen t-Butylresten zugeschrieben werden können. Erwärmt man auf 60°C, so verschmelzen die Signale der durch Rotation um die C-S-Achsen nun äquivalenten ortho-ständigen C_4H_9-Gruppen zu einer Absorption, deren Halbwertsbreite jedoch erst bei Temperaturen oberhalb 103°C mit der von Signalen ungehinderter t-Butyleinheiten vergleichbar ist.

Die durch das Chlor-Atom und die freien Elektronenpaare des Phosphors und Schwefels verursachte Rotationsbarriere für die Ar-Substituenten um die C-P- bzw. C-S-Achse beeinflußt das ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von $\underline{\underline{10}}$ entscheidend (vgl. Abb. 9). Bei -20°C sind beide Drehbewegungen gehindert. Alle ortho-ständigen t-Butylgruppen erscheinen im ^{1}H-NMR-Spektrum bei unterschiedlicher Feldstärke. Erwärmt man auf 20°C, so wird ausschließlich die Rotation um die C-P-Bindung angeregt, da nur die Peaks bei δ = 1.28 und 1.66 ppm Koaleszenzverhalten zeigen. Die Signaltopologie des ArS-Molekülteils bleibt unverändert und ist mit der von $\underline{\underline{8}}$ vergleichbar. Wegen der Neigung von $\underline{\underline{10}}$ zur HCl-Abspaltung und Ringschluß[64] zwischen Phosphor und ortho-ständigem t-Butylrest bei höheren Temperaturen, wurde auf ein Spektrum unter diesen Bedingungen verzichtet.

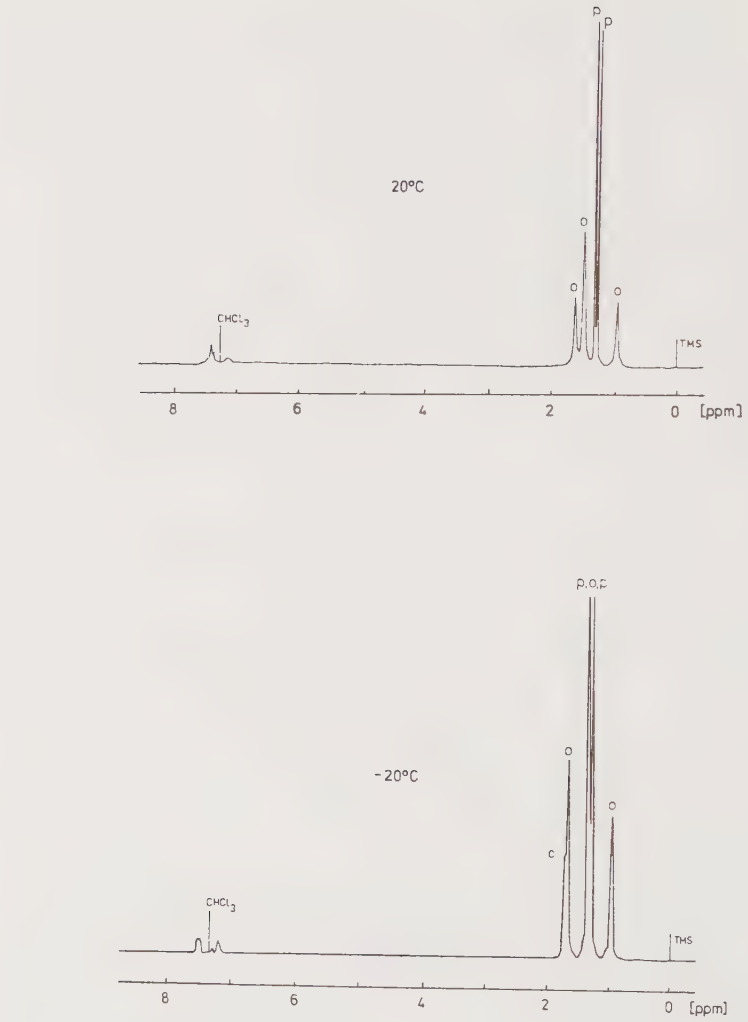


Abb. 9. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 10 bei 20 und -20°C
(o,p = ortho- bzw. para-ständige t-Butylgruppe)

Auch die ArS-Molekülhälfte von 11a tritt im ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$), verglichen mit 8 und 10, nahezu unverändert in Erscheinung (vgl. Tab. 11 und Abb. 10). Während man die t-Butylgruppe in 7- und die Methylsubstituenten in 3-Stellung im Bereich wenig beeinflußter para-ständiger t-Butyleinheiten beobachtet, bewirkt die positive Ladung des Phosphors eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals des t-Butylrestes in 5-Position. Die nicht äquivalenten H-Kerne der Methylengruppe sind infolge ^{31}P- und ^{1}H-Kopplungen ebenso wie die aromatischen Protonen zu einem Multiplett aufgespalten. Der Wasserstoff-Kern am Phosphor erscheint erwartungsgemäß als Dublett, dessen Kopplungskonstante $^{1}J_{PH}$ = 560 Hz für quartäre Phosphonium-Salze[74] charakteristisch ist. Kühlt man 11 schrittweise auf -30°C ab, so beobachtet man eine Linienverbreiterung der Signale des Ionenpaares 11a sowie zusätzliche Peaks bei δ = 1.01 und 1.10 ppm. Dies steht in Einklang mit den temperaturabhängigen IR-Spektren, die bei tiefen Temperaturen ebenfalls auf einen Donor-Akzeptor-Komplex (11b) hinweisen.

Zur weiteren Untersuchung dieses Verhaltens wurden von 11 zusätzlich ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektren (vgl. Tab. 12 und Abb. 11) im Temperaturbereich von 35 bis -118°C aufgenommen. Während oberhalb 30°C nur ein Signal zu beobachten ist, erscheinen bei schrittweiser Absenkung der Temperatur

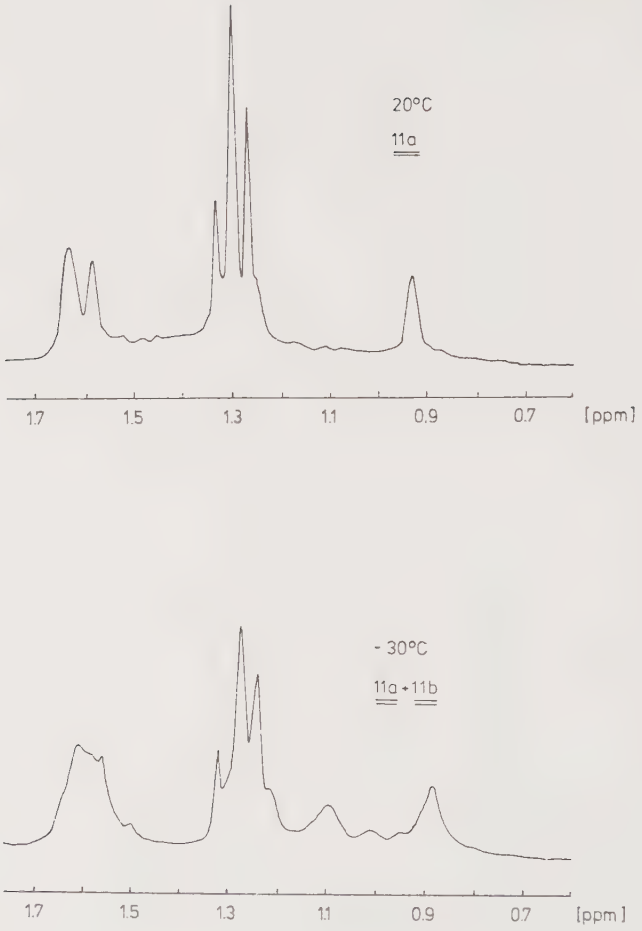


Abb. 10. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 11 bei 20 und -30°C im Bereich von δ = 0.60-1.75 ppm

Tab. 12. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten von $\underline{\underline{11}}$ im Temperaturbereich von 35 bis -118°C [δ in ppm] (relative Intensitäten in Klammern, bezogen auf das Singulett mit I = 100%)

35°C[a)]		47.1 (s)	
0°C[a)]	65.9 (d[b)]; 26)	46.1 (s; 100)	39.9 (d[b)]; 26)
-30°C[a)]	66.9 (d[b)]; 32)	47.8 (s; 100)	41.0 (d[b)]; 31)
-40°C[a)]	67.3 (d[b)]; 36)	48.4 (s; 100)	41.1 (d[b)]; 36)
-80°C[a)]	67.9 (d[b)]; 36)	49.4 (s; 100)	42.0 (d[b)]; 36)
-118°C[c)]	68.3 (d[d)]; 19)	49.5 (s; 100)	42.5 (d[d)]; 19)

[a)] In THF. - [b)] $^{1}J_{PF}$ = 835 Hz, $^{3}J_{PF}$ = 60 Hz. - [c)] In THF/n-Pentan (1:1). - [d)] $^{1}J_{PF}$ = 854 Hz, $^{3}J_{PF}$ = 58 Hz.

zusätzlich zwei an Intensität gewinnende Dubletts, die bei -40°C (in THF) nahezu die Stärke des Singuletts erreichen. Darüber hinaus gelingt es bei -80°C und selbst bei -118°C (in THF/n-Pentan) nicht, eine Spezies auszufrieren und das Signalverhältnis entscheidend zu verändern. Es verschiebt sich im Gegenteil, wohl auf Grund von Solvatationseffekten, bei der Zumischung von n-Pentan wieder zu Gunsten des Singuletts. Die Kopplungskonstanten von 835 und 60 Hz entsprechen einer $^{1}J_{PF}$- bzw. $^{3}J_{PF}$-Wechselwirkung[75)]. Über

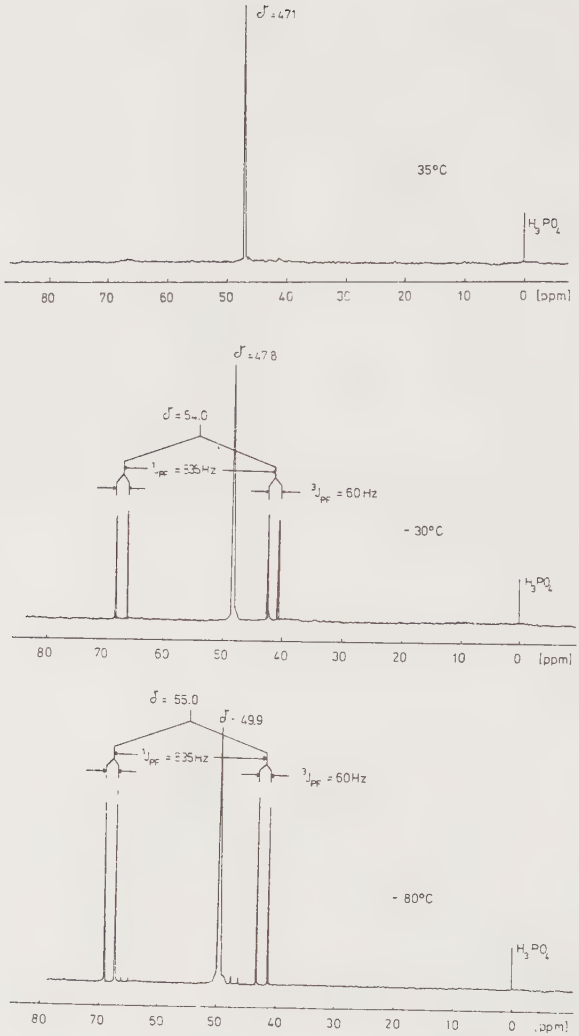


Abb. 11. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (in THF) von 11 bei 35, -30 und -80°C

vergleichbare, temperaturabhängige P-F-Kopplungen im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $[Me_3PW(CO)_3NO]SbF_6$ wurde kürzlich berichtet[76]. Da bei den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Aufnahmen von 11, außer bei Temperaturen oberhalb 30°C, das Singulett und die Dubletts nebeneinander vorliegen und damit kein Koaleszenzpunkt möglich ist, muß dieser reversible, temperaturabhängige Effekt auf ein Gleichgewicht zwischen zwei unterschiedlichen Spezies zurückgeführt werden. Bei tiefen Temperaturen ist offenbar eine Annäherung der $P^{\oplus}S$- und SbF_6^--Gruppen soweit möglich, daß eine Koordination über zwei Fluor-Brückenatome erfolgen kann, die beim Erwärmen durch sterische Abschirmung der $P^{\oplus}S$-Funktion, ausgelöst durch Temperaturbewegungen der Ar-Substituenten, verwehrt ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Arbeiten erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (K_2CO_3, Natrium oder P_4O_{10}; Molekularsieb) und N_2-gesättigt. THF und Diethylether wurden jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Pentacarbonyleisen war ein Geschenk der BASF Aktiengesellschaft. Octacarbonyldicobalt und Hexacarbonylmolybdän wurden nach bekannten Hochdrucksyntheseverfahren gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Das extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Carbonylferrat $Na_2[Fe(CO)_4]$[77], die Dichlorthioxophosphorane $CH_3P(S)Cl_2$[78], $C_6H_5P(S)Cl_2$[79], $4\text{-}CH_3OC_6H_4P(S)Cl_2$[80] sowie ArBr[70], ArLi[72] und $ArPCl_2$[3] (Ar = 2,4,6-Tri-t-butylphenyl) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, $C_2H_5P(S)Cl_2$ von Strem Chemicals, Inc. und K-Selektrid von Aldrich Chemical Company, Inc. bezogen.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104, ermittelt. Zur Bestimmung der Schwefel- und Halogenwerte wird nach Schöniger[81] aufgeschlossen. Für die Schwefelbestimmung wurde als Titrationsmittel Bariumperchlorat (Indikator Thorin) verwendet[82], Chlor titriert man mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[83] und Fluor nach Brunisholz und Michot[84]. Nach Aufschluß mit Königswasser findet man die Metallwerte durch Atomabsorptionsspektroskopie (Spektralphotometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 4000).

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Beckman IR 12 (5µ-Bereich), Perkin-Elmer IR 598 und FT-Spektrometer Bruker IFS 113c. - ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AC 80 (Meßfrequenzen 80, 80.13, 32.39, 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O). - Massenspektren: Varian MAT 711 A. - Kristallstrukturbestimmungen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (monochromatische Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60 Rechner.

2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Eisencluster (μ_3-S)(μ_3-PR)$Fe_3(CO)_9$ (2a-c)

Zu einer Suspension von 10.0 mmol $Na_2[Fe(CO)_4]$ in 200 ml Diethylether tropft man bei 20°C innerhalb 5 h eine Lösung von 10.0 mmol 1a-c in 100 ml Ether. Nach 12 h Rühren wird das Solvens bei 20°C i. Vak. abgezogen und der entsprechende dunkelrote Eisenkomplex aus dem Rohprodukt dreimal mit 100 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingeengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet [Merck Kieselgel 60, 40-63 µm, Akt. I, L = 20 cm, Ø = 2 cm, Elutionsmittel n-Hexan/$CHCl_3$ (7:1) (2a), n-Hexan (2b,c)] und aus n-Hexan bei -25°C umkristallisiert. Man erhält dunkelrote Kristalle.

2.1. (μ_3-Methylphosphido)(μ_3-thio)tris(tricarbonyleisen)-(2Fe-Fe) (2a): Einwaage 2.14 g (10.0 mmol) $Na_2[Fe(CO)_4]$ und 1.49 g (10.0 mmol) 1a. Erste Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Ausb. 96 mg (6%, bez. auf $Na_2[Fe(CO)_4]$). Schmp. 117°C (Lit.[32] 119).

$C_{10}H_3Fe_3O_9PS$ (497.7) Ber. C 24.13 H 0.61 Fe 33.66 S 6.44
Gef. C 24.29 H 0.59 Fe 33.89 S 6.59

2.2. (μ_3-4-Methoxyphenylphosphido)(μ_3-thio)tris(tricarbonyleisen)(2Fe-Fe) (2b): Einwaage 2.14 g (10.0 mmol) $Na_2[Fe(CO)_4]$

und 2.41 g (10.0 mmol) 1b. Zweite Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Ausb. 190 mg (10%, bez. auf $Na_2[Fe(CO)_4]$). Schmp. 105°C (Lit.[32] 104).

$C_{16}H_7Fe_3O_{10}PS$ (589.8) Ber. C 32.58 H 1.20 Fe 28.41 S 5.44
Gef. C 32.70 H 1.18 Fe 28.40 S 5.32

2.3. (μ3-Phenylphosphido)(μ3-thio)tris(tricarbonyleisen)-(2Fe-Fe) (2c): Einwaage 2.14 g (10.0 mmol) $Na_2[Fe(CO)_4]$ und 2.11 g (10.0 mmol) 1c. Zweite Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Ausb. 145 mg (8%, bez. auf $Na_2[Fe(CO)_4]$). Schmp. 94°C (Lit.[32] 94).

$C_{15}H_5Fe_3O_9PS$ (559.8) Ber. C 32.18 H 0.90 Fe 29.93 S 5.73
Gef. C 32.27 H 0.97 Fe 30.22 S 5.47

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cobaltcluster $(\mu_4\text{-}S)(\mu_4\text{-}PR)Co_4(CO)_{10}$ (3a,b)

Unter Rühren reduziert man eine Lösung von 5.0 mmol $Co_2(CO)_8$ in 150 ml Diethylether unter Lichtausschluß 1 h mit 20.0 mmol Natriumgranulat. Anschließend wird von überschüssigem Natrium abfiltriert (P4). Zur Lösung von $Na[Co(CO)_4]$ tropft man innerhalb 3 h eine solche von 15.0 mmol 1a,b in 100 ml Diethylether. Nach 12 h Rühren und Abziehen des Solvens i. Vak. wird der dunkelbraune

Rückstand dreimal mit 100 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingeengt, säulenchromatographisch aufgearbeitet (Merck Kieselgel 60, 40-63 µm, Akt. I, L = 20 cm, Ø = 2 cm, Elutionsmittel n-Hexan) und die aus der zweiten Fraktion erhaltene Verbindung aus n-Hexan bei -25°C umkristallisiert. Die dunkelbraunen Kristalle sind analysenrein.

3.1. Di(μ_2-carbonyl)oktacarbonyl(μ_4-methylphosphido)(μ_4-thio)-tetracobalt (3a): Einwaage 1.71 g (5.0 mmol) $Co_2(CO)_8$, 0.46 g (20.0 mmol) Natriumgranulat und 2.24 g (15.0 mmol) 1a. Ausb. 178 mg (12%, bez. auf $Na[Co(CO)_4]$). Zers.-P. 119°C. - MS (70 eV): m/e = 594 (23%, M^+), 566 (41, M - CO), 538 (44, M - 2 CO), 510 (27, M - 3 CO), 482 (39, M - 4 CO), 454 (100, M - 5 CO), 426 (80, M - 6 CO), 398 (37, M - 7 CO), 370 (80, M - 8 CO), 342 (65, M - 9 CO), 314 (80, M - 10 CO), 299 (41, M - 10 CO - CH_3), 268 (13, M - 10 CO - CH_3 - P), 240 (36, M - 10 CO - CH_3 - Co), 209 (17, M - 10 CO - Co - P), 181 (8, M - 10 CO - CH_3 - 2 Co), 150 (7, M - 10 CO - CH_3 - 2 Co - P), 149 (7, M - 10 CO - CH_3 - 2 Co - S). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.07 (d, $^2J_{PH}$ = 9.9 Hz; PCH_3).

$C_{11}H_3Co_4O_{10}PS$ (593.9) Ber. C 22.25 H 0.51 Co 39.69 S 5.40
Gef. C 22.14 H 0.53 Co 39.10 S 5.55

3.2. Di(μ_2-carbonyl)oktacarbonyl(μ_4-4-methoxyphenylphosphido)-(μ_4-thio)tetracobalt (3b): Einwaage 1.71 g (5.0 mmol) $Co_2(CO)_8$, 0.46 g (20.0 mmol) Natriumgranulat und 3.62 g (15.0 mmol) 1b. Ausb. 820 mg (48%, bez. auf $Na[Co(CO)_4]$). Zers.-P. 127°C. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.83 (s; 3H, OCH_3), 6.85-7.29 (m; 4H, C_6H_4). - MS (FD, 8 kV): 686 (M^+).

$C_{17}H_7Co_4O_{11}PS$ (686.0) Ber. C 29.76 H 1.03 Co 34.36 S 4.67
Gef. C 29.54 H 0.99 Co 34.19 S 4.31

4. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Molybdän-Komplexe 5a-d, 6b-d und 7a-d

Zu einer Lösung von 10.0 mmol 4 in 50 ml THF tropft man innerhalb 1 h eine solche von 5.0 mmol 1a-d. Nach 1 h Rühren wird das Solvens i. Vak. abgezogen, der braune Rückstand in 50 ml $CHCl_3$/n-Hexan (5:1) aufgenommen, NaCl abfiltriert (P4) und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet [Merck Kieselgel 60, 40-63 µm, Akt. I, L = 20 cm, Ø = 2 cm, Elutionsmittel $CHCl_3$/n-Hexan (5:1)]. Reihenfolge der Fraktionen: 1. $[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ (rot), 2. 5a-d (dunkelbraun), 3. 6b-d (braun), 4. $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ (orangefarben). Im Falle von 5a ist $\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ die dritte Fraktion. Bei nochmaliger säulenchromatographischer Reinigung von 5a-d kann stets als rote Vorfraktion 7a-d in geringen Ausbeuten isoliert werden. Nach Umkristallisieren von 5a-d, 6b aus $CHCl_3$/n-Hexan (1:1) bei -25°C erhält man analysenreine Kristalle.

4.1. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)molybdänylmethyl]thiophosphinito}-molybdän (5a): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol) $Mo(CO)_6$, 0.88 g (10.0 mmol) C_5H_5Na und 0.75 g (5.0 mmol) 1a. Ausb. 1.19 g (44%), Zers.-P. 155°C. - IR (KBr): 1360 s [$\delta_{as}(CH_3)$], 1285 s [$\delta_s(CH_3)$], 876 s, 868 s [$\rho_{as}(CH_3)$], 693 cm^{-1}, s [ν(P-C)].

$C_{16}H_{13}Mo_2O_5PS$ (540.2) Ber. C 35.58 H 2.43 Mo 35.52 S 5.94
Gef. C 35.76 H 2.28 Mo 35.80 S 5.75

4.2. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)molybdänyl-4-methoxyphenyl]thio-phosphinito}molybdän (5b): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol) $Mo(CO)_6$, 0.88 g (10.0 mmol) C_5H_5Na und 1.21 g (5.0 mmol) 1b. Ausb. 0.92 g (29%), Zers.-P. 170°C.

$C_{22}H_{17}Mo_2O_6PS$ (632.3) Ber. C 41.79 H 2.71 Mo 30.35 S 5.07
Gef. C 42.00 H 2.71 Mo 30.43 S 5.15

4.3. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)molybdänylphenyl]thiophosphinito}-molybdän (5c): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol) $Mo(CO)_6$, 0.88 g (10.0 mmol) C_5H_5Na und 1.06 g (5.0 mmol) 1c. Ausb. 0.24 g (8%), Zers.-P. 188°C.

$C_{21}H_{15}Mo_2O_5PS$ (602.3) Ber. C 41.88 H 2.51 Mo 31.86 S 5.32
Gef. C 42.05 H 2.67 Mo 31.05 S 5.33

4.4. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-{[tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)molybdänylethyl]thiophosphinito}molybdän (5d): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol) $Mo(CO)_6$, 0.88 g (10.0 mmol) C_5H_5Na und 0.82 g (5.0 mmol) 1d. Ausb. 0.72 g (26%), Zers.-P. 129°C. - MS (FD, 8 kV): m/e = 558 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{17}H_{15}Mo_2O_5PS$ (554.2)	Ber.	C 36.84	H 2.73	Mo 34.62	S 5.79
	Gef.	C 36.28	H 2.71	Mo 34.08	S 5.61

4.5. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)[tricarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)molybdänyl-4-methoxyphenyldithiophosphinato-S,S]-molybdän (6b): Einwaage 2.64 g (10.0 mmol) $Mo(CO)_6$, 0.88 g (10.0 mmol) C_5H_5Na und 1.21 g (5.0 mmol) 1b. Ausb. 0.15 g (4%), Schmp. 109°C. - IR (KBr): 535 cm^{-1}, m-st [$\nu(PS_2)$]. - MS (FD, 8 kV): m/e = 668 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{22}H_{17}Mo_2O_6PS_2$ (664.4)	Ber.	C 39.78	H 2.58	Mo 28.88	S 9.65
	Gef.	C 40.03	H 2.45	Mo 29.14	S 9.43

4.6. Tricarbonyl(μ_2-carbonyl)di(η^5-cyclopentadienyl)-η^2-[(4-methoxyphenyl)(μ_2-P)thiophosphinito]dimolybdän[Mo-Mo] (7b): Einwaage 316 mg (0.5 mmol) 5b. Ausb. 12 mg (3%), Schmp. 208°C (Zers.) (Lit.[28] 208). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.88 (s; 3H, OCH_3), 4.92 (s; 5H, C_5H_5), 5.14 (s; 5H, C_5H_5), 6.95-7.96 (m; 4H, C_6H_4), (Lit.[28] 3.83, 4.86, 5.10, 6.90-7.90). - IR (KBr): 1968 m, 1921 sst, 1866 sst [$\nu(C\equiv O)$], 1845 cm^{-1}, st [$\nu(>C=O)$], (Lit.[28] 1961, 1922, 1866, 1848).

5. Di(2,4,6-tri-t-butylphenyl)disulfan (8): Zu einer Lösung von 6.0 mmol ArLi in 25 ml THF tropft man bei -70°C innerhalb 15 min eine solche von 0.4 g (3.0 mmol) S_2Cl_2 in 5 ml THF. Nach 5 h Rühren erwärmt man langsam innerhalb 12 h auf 20°C. Die folgenden Operationen lassen sich ohne Schutzgas ausführen. Das Solvens wird abdestilliert, der gelbe Rückstand mit 50 ml Petrolether (Sdb. 30-50°C) aufgenommen, LiCl abfiltriert (Papierfilter), die Lösung i. Vak. bis zur Trockene eingeengt und das Rohprodukt aus ca. 1 l 90-proz. Methanol umkristallisiert. Man erhält gelbe, quaderförmige Kristalle. Ausb. 0.6 g (18%), Schmp. 230°C (Lit.[68] 233-234). - MS (70 eV): m/e = 554 (35%, M^+), 277 (8, ArS^+).

$C_{36}H_{58}S_2$ (555.0) Ber. C 77.91 H 10.54 S 11.56
Gef. C 78.17 H 10.43 S 11.50

6. Kalium-2,4,6-tri-t-butylthiophenolat (9): Zu einer Lösung von 0.56 g (1.0 mmol) 8 in 300 ml n-Hexan gibt man bei 20°C 20 ml einer 1 M THF-Lösung von $K[HB(sek\text{-}C_4H_9)_3]$ (K-Selektrid) und rührt 72 h. Der farblose, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert (P4), dreimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.62 g (98%), Schmp. 183°C.

$C_{18}H_{29}KS$ (316.6) Ber. C 68.29 H 9.23 K 12.35 S 10.13
Gef. C 68.47 H 9.07 K 12.81 S 10.01

7. Chlor(2,4,6-tri-t-butylphenyl)(2,4,6-tri-t-butylphenylmercapto)phosphan (10): Zu einer Lösung von 0.90 g (2.6 mmol) $ArPCl_2$ in 30 ml THF tropft man innerhalb 3 h bei 20°C eine solche von 0.81 g (2.6 mmol) 9 in 100 ml THF. Nach 24 h Rühren entfernt man das Solvens i. Vak., nimmt den Rückstand mit 100 ml n-Pentan auf, filtriert die Lösung (P4) und engt sie i. Vak. bis zur Trockene ein. Das Rohprodukt löst man in ca. 200 ml Aceton unter gelindem Erwärmen. 10 kristallisiert bei -25°C in farblosen Plättchen. Ausb. 1.46 g (97%), Schmp. 176°C. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (in THF): δ = 139.1 (s). - MS (FD, 8 KV): m/e = 588 (M^+).

$C_{36}H_{58}ClPS$ (589.4) Ber. C 73.37 H 9.29 Cl 6.02 S 5.44
Gef. C 73.42 H 9.76 Cl 5.87 S 5.07

8. 5,7-Di-t-butyl-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-t-butylphenylmercapto)-1,2,3-trihydro-1H-phosphoniaindol-hexafluoroantimonat (11): Zu einer Lösung von 0.59 g (1.0 mmol) 10 in 10 ml Diethylether tropft man unter Lichtausschluß innerhalb 30 min bei 0°C eine solche von 0.37 g (1.1 mmol) $AgSbF_6$ in 200 ml Ether. Nach 1 h Rühren entfernt man das Solvens i. Vak. Aus dem Rückstand wird 11 dreimal mit 50 ml n-Pentan extrahiert. Nach Einengen der gesammelten Extrakte i. Vak. auf ca. 50 ml, kristallisiert 11 bei -25°C in farblosen Nadeln. Ausb. 0.50 g (63%), Zers.-P. 53°C. - MS (FD, 8 kV): m/e = 788 (M^+, bez. auf ^{121}Sb), 553 (M - SbF_6).

$C_{36}H_{58}F_6PSSb$ (789.6) Ber. C 54.76 H 7.40 F 14.44 S 4.06

Gef. C 54.89 H 7.52 F 14.07 S 3.87

9. Röntgenstrukturanalysen von $\underline{\underline{2b}}$,$\underline{\underline{c}}$, $\underline{\underline{3b}}$ und $\underline{\underline{6b}}$*)

Der Eisencluster $\underline{\underline{2b}}$ bildet quaderförmige, dunkelrote Einkristalle, von denen einer mit den ungefähren Abmessungen 0.2 x 0.3 x 0.5 mm^3 für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Entsprechend den systematischen Auslöschungen, die sich in Buerger-Präzessionsaufnahmen erkennen ließen, kommen als mögliche Raumgrupppen Cc oder C2/c in Frage. Der weitere Verlauf der Strukturbestimmung ergab, daß C2/c die zutreffende Raumgruppe ist. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel (vgl. Tab. 13). Zur Strukturbestimmung wurden im Beugungswinkelbereich von Θ = 3-29° mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) und ω/Θ-Scan 11137 Reflexe registriert. Nach

---

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD - 50450 ($\underline{\underline{2b}}$,$\underline{\underline{c}}$), CSD - 51843 ($\underline{\underline{3b}}$) bzw. CSD - 51828 ($\underline{\underline{6b}}$), des Autors und der Zeitschriftenzitate[35,85,86] angefordert werden.

LP- und empirischer Absorptionskorrektur (Psi-Scan)[87] und der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 3385 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$ für die weitere Rechnung. Mit MULTAN[88] gelang die Lösung der Struktur. Die Verfeinerung[89] des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R-Wert von 0.102, unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.042. Bei Einbeziehung der H-Atome an ihren berechneten Positionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich schließlich der endgültige R-Wert von 0.040.

Aus n-Hexan kristallisiert 2c ebenfalls in Form von quaderförmigen Einkristallen. Wie Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigen, sind die Kristalle im Unterschied zu 2b jedoch triklin. Für die Messungen auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer diente ein Kristall der Abmessungen 0.3 x 0.3 x 0.5 mm^3. Die genauen Gitterkonstanten (vgl. Tab. 13) wurden anhand von 25 exakt zentrierten Reflexen bestimmt. Die Registrierung der Intensitäten mit ω/Θ-Scan und monochromatischer Mo-K_α-Strahlung erfolgte im Beugungswinkelbereich von Θ = 3-22°. Von 5079 erfaßten Reflexen verblieben nach den üblichen Korrekturen (LP-Korrektur, Psi-Scan)[87] 4024 symmetrieunabhängige Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden[88] und Differenzfouriersynthesen. Eine

Tab. 13. Kristalldaten von $\underline{\underline{2}}\underline{b}$,$\underline{c}$, $\underline{\underline{3}}\underline{b}$ und $\underline{\underline{6}}\underline{b}$

	$\underline{\underline{2}}\underline{b}$	$\underline{\underline{2}}\underline{c}$	$\underline{\underline{3}}\underline{b}$	$\underline{\underline{6}}\underline{b}$
Formel	$C_{16}H_7Fe_3O_{10}PS$	$C_{15}H_5Fe_3O_9PS$	$C_{17}H_7Co_4O_{11}PS$	$C_{22}H_{17}Mo_2O_6PS_2\cdot\frac{1}{2}C_6H_{14}$
Molmasse	589.81	559.78	686.01	707.45
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Meßtemperatur	293 K	293 K	193 K	293 K
Gitterkonstanten a	2197.7(8) pm	901.2(3) pm	1229.6(2) pm	732.8(3) pm
b	1219.8(4) pm	1515.1(4) pm	1531.9(2) pm	1159.3(4) pm
c	1660.9(8) pm	1547.8(4) pm	1223.5(2) pm	1757.2(4) pm
α	90°	108.20(4)°	95.35(3)°	108.24(4)°
β	103.20(4)°	96.18(4)°	96.33(3)°	90.87(4)°
γ	90°	87.39(4)°	91.41(3)°	99.14(4)°
Formeleinheiten Z	8	4	4	2
Zellvolumen [pm^3]	4334.9 x 10^6	1995.8 x 10^6	2279.2 x 10^6	1369.4 x 10^6
Dichte $d_{ber.}$	1.807 g/cm^3	1.863 g/cm^3	1.999 g/cm^3	1.682 g/cm^3

Verfeinerung aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Wert von 0.059, die Umwandlung in anisotrope Temperaturparameter und anschließende Verfeinerung führte auf R = 0.026. In diesem Stadium wurden die H-Atompositionen berechnet und die H-Atome in die Strukturfaktorrechnung einbezogen, wobei sich der Gütefaktor auf 0.023 verbesserte. Bei der abschließenden Verfeinerung unter Einschluß des Extinktionskoeffizienten konvergierte der R-Wert zu 0.021.

Kristalle der Größe 0.2 x 0.2 x 0.3 mm^3 des Cobaltclusters $\underline{\underline{3b}}$ wurden aus n-Hexan erhalten und auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 vermessen. Die wichtigsten Kristalldaten sind in Tab. 13 zusammengestellt. Für die Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnungen bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden[90]. Nach einer Verfeinerung[89] der Lageparameter aller Atome (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)[91] durchgeführt. Nach Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter zeigte eine nachfolgende Differenz-Fourier-Synthese die Positionen der noch fehlenden H-Atome, bei deren Einschluß mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren die Verfeinerung schließlich zum endgültigen R-Wert von 0.023 konvergierte.

Einkristalle von $\underline{\underline{6d}}$ wurden aus $CHCl_3$/n-Hexan (1:1) erhalten (Kristalldaten vgl. Tab. 13). Die zunächst angenomene, zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ bestätigte sich im Verlauf

der Rechnung[90]. Mit MULTAN[88] gelang die Lösung der Struktur. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)[91] durchgeführt. In der Elementarzelle wurde ein n-Hexan-Molekül gefunden. Bei der Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergibt sich der endgültige R-Wert von 0.069.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) R. Hoppe, Angew. Chem. 76, 455 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 538 (1964).

2) A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71.-80. Aufl., Walter de Gruyter & Co, Berlin 1971.

3) M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, J. Am. Chem. Soc. 103, 4587 (1981).

4) R. West, M. J. Fink und J. Michl, J. Science (Washington, D.C.) 214, 1343 (1981).

5) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood und W. E. Hunter, Inorg. Chem. 23, 2582 (1984).

6) L. Weber und K. Reizig, Angew. Chem. 97, 868 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 865 (1985).

7) C. Couret, J. Escudie, H. Ranaivonjatovo und J. Satgé, Organometallics 5, 113 (1986).

8) C. Couret, J. Escudie, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, Tetrahedron Lett. 24, 2669 (1983).

9) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski und B. R. Whittlesey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 881.

10) E. Niecke und R. Rüger, Angew. Chem. 95, 154 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 155 (1983).

11) A. H. Cowley, Acc. Chem. Res. 17, 386 (1984).

12) J. Borm, G. Huttner, O. Orama und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 282, 53 (1985).

13) A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker und D. H. Russell, J. Am. Chem. Soc. 107, 8211 (1985).

14) S. Nakayama, M. Yoshifuji, R. Okazaki und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 546 (1975).

15) E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber. 118, 1398 (1985).

16) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

17) H. Köhler und A. Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 807 (1877).

18) E. W. Abel, D. A. Armitage und R. P. Bush, J. Chem. Soc. 1964, 5584.

19) M. Baudler, D. Koch, T. Vakratsas, E. Tolls und K. Kipker, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 239 (1975).

20) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorn und H. Goldwhite, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 691.

21) C. Lensch, W. Clegg und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 723.

22) C. Lensch und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 2855.

23) M. Binnewies, Z. Anorg. Allg. Chem. 507, 66 (1983).

24) J. Navech, M. Revel und R. Kraemer, Tetrahedron Lett. 26, 207 (1985).

25) M. Yoshifuji, K. Ando, K. Sibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, Angew. Chem. 95, 416 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 418 (1983).

26) R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, Angew. Chem. 95, 1008 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 1004 (1983).

27) E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. 96, 287 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 320 (1984).

28) H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrignani und A. C. Willis, Organometallics 2, 1422 (1983).

29) G. J. Kruger, S. Lotz, L. Linford, M. van Dyk und H. G. Raubenheimer, J. Organomet. Chem. 280, 241 (1985).

30) J. T. Park, J. R. Shapley, M. R. Churchill und C. Bueno, J. Chem. Soc. 105, 6182 (1983).

31) A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker und R. Hoffmann, Organometallics 3, 619 (1984).

32) A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem. 234, 337 (1982).

33) D. Seyferth und H. P. Withers, Jr., Organometallics 1, 1294 (1982).

34) J. P. Fackler, Jr., A. M. Mazani, D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., T. G. Wood und C. F. Campana, Inorg. Chim. Acta 82, 31 (1984).

35) E. Lindner, G. A. Weiß, W. Hiller und R. Fawzi, J. Organomet. Chem. 255, 245 (1983).

36) J. R. Huntsman, Diss. Abstr. Int. B34, 4897 (1974).

37) C. H. Wei und L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 493 (1965).

38) J.-P. Lampin und F. Mathey, C. R. Acad. Sci., Ser. C 282, 979 (1976).

39) J. Quinchon, M. le Sech und E. Gryszkiewcz-Trochimowski, Bull. Soc. Chim. France 1961, 735.

40) R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr., J. P. O'Connor und L. F. Dahl, J. Organomet. Chem. 193, 247 (1980).

41) C. H. Wei und L. F. Dahl, Cryst. Struct. Commun. 4, 583 (1975).

42) H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer und D. Wolters, Chem. Ber. 116, 1219 (1983).

43) E. Lindner und K.-M. Matejcek, Z. Naturforsch. 26b, 854 (1971).

44) E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, Angew. Chem. 96, 705 (1984); Angew. Chem., Int Ed. Engl. 23, 738 (1984).

45) R. D. Adams, D. M. Collins und F. A. Cotton, Inorg. Chem. 13, 1086 (1974).

46) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine und L. A. Rankel, J. Am. Chem. Soc. 100, 807 (1978).

47) H. Alper, N. D. Silavwe, G. I. Birnbaum und F. R. Ahmed, J. Am. Chem. Soc. 101, 6582 (1979).

48) H. Vahrenkamp in Transition Metal Chemistry (Müller-Diemann), S. 35, Verlag Chemie, Weinheim 1981.

49) R. B. King und C. A. Harmon, Inorg. Chem. 15, 879 (1976).

50) J. R. Fritch und K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 92, 570 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 559 (1980).

51) T. Toan, R. W. Broach. S. A. Gardner, M. D. Rausch und L. F. Dahl, Inorg. Chem. 16, 279 (1977).

52) J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand und W. Hübel, J. Am. Chem. Soc. 88, 292 (1966).

53) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Chem. Ber. 114, 3281 (1981).

54) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, J Organomet. Chem. 218, 41 (1981).

55) E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, Chem. Ber. 116, 46 (1983).

56) R. C. Ryan und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6904 (1975).

57) J.-F. Halet, R. Hoffmann und J.-Y. Saillard, Inorg. Chem. 24, 1695 (1985).

58) R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr. und J. P. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. 99, 1986 (1977).

59) C. U. Pittman, Jr., G. M. Wilemon, W. D. Wilson und R. C. Ryan, Angew. Chem. 92, 494 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 478 (1980).

60) C. U. Pittman, Jr., R. C. Ryan, W. D. Wilson, G. M. Wilemon und M. Absi-Halabi, Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 25, 714 (1980); Chem. Abstr. 96, 169432k (1982).

61) Y. Luo, H. Fu, Y. Wang, L. Wu und A. Zhang, Cuihua Xuebao 5, 347 (1984); Chem. Abstr. 102, 138405s (1985).

62) R. B. King, A. D. King, Jr. und K. Tanaka, J. Mol. Catal. 10, 75 (1980).

63) M. Röper, H. Loevenich und J. Korff, J. Mol. Catal. 17, 315 (1982).

64) M. Yoshifuji, I. Shima, K. Ando und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 24, 933 (1983).

65) R. D. Rieke und S. E. Bales, J. Am. Chem. Soc. 96, 1775 (1974).

66) W. Paulen, Dissertation, Universität Bonn 1983.

67) E. Lindner und K. Auch, unveröffentliche Ergebnisse.

68) W. Rundel, Chem. Ber. 101, 2956 (1968).

69) B. Bogdanovic, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, Chem. Ber. 117, 1378 (1984).

70) G. Burow, Dissertation, Universität Tübingen 1977.

71) F. A. Davis, R. H. Jenkins, Jr., S. Q. A. Rizvi und S. G. Yocklovich, J. Org. Chem. 46, 3467 (1981).

72) M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 41, 3963 (1979).

73) A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc. 105, 4845 (1983).

74) D. G. Gorenstein, Progress Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 16, 1 (1983).

75) J. W. Emsley, L. Phillips und V. Wray, Progress Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 10, 83 (1976).

76) W. H. Hersch, J. Am. Chem. Soc. 107, 4599 (1985).

77) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart 1981.

78) F. W. Hoffmann, D. H. Wadsworth und H. D. Weiss, J. Am. Chem. Soc. 80, 3945 (1958).

79) L. Maier, Helv. Chim. Acta 47, 120 (1964).

80) H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse und T. H. Chao, J. Am. Chem. Soc. 78, 5018 (1956).

81) W. Schöniger, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

82) E. Wagner, Microchim. Acta 1957, 19.

83) A. Dirschel und F. Erne, Microchim. Acta 1961, 866.

84) G. Brunisholz und J. Michot, Helv. Chim. Acta 37, 598 (1954).

85) E. Lindner, G. A. Weiß, W. Hiller und R. Fawzi, J. Organomet. Chem., im Druck.

86) E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., im Druck.

87) A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 351 (1968).

88) MULTAN 82, P. Main et al. Department of Physics, University of York, York, England.

89) Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

90) G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Programmsystem SHELX84.

91) N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr., Sect. A 39, 158 (1983).

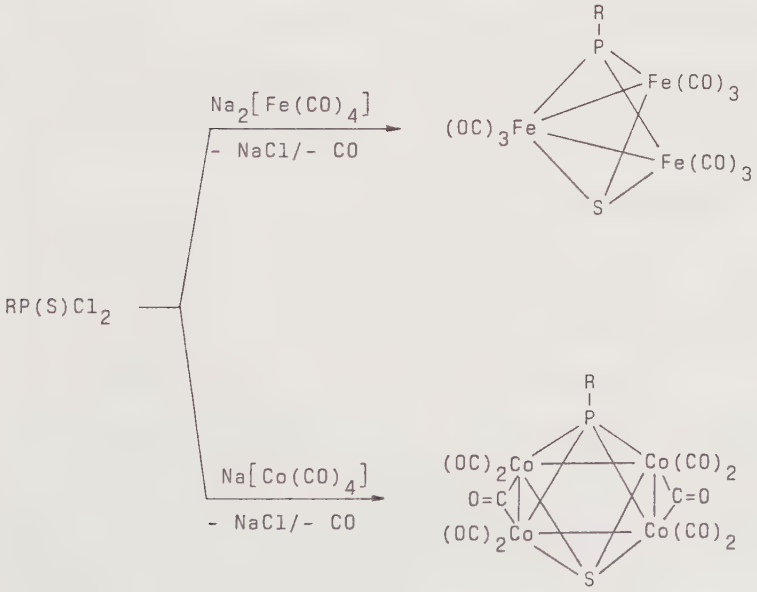
Z U S A M M E N F A S S U N G

Die sich mit dem Problem der $(p\text{-}p)_\pi$-Mehrfachbindung zwischen Atomen der zweiten Achterperiode auseinandersetzende Doppelbindungsregel hat die Entwicklung auf diesem Teilgebiet der Chemie bis in den Anfang der achtziger Jahre eher behindert, da sie postulierte, daß derartige Bindungen grundsätzlich nicht möglich sind. Mit der Erzeugung und Stabilisierung von Diphosphenen und Homologen sowie Disilenen mit sterisch anspruchsvollen organischen Substituenten wurde der experimentelle Beweis erbracht, daß diese Regel nur eingeschränkte Gültigkeit besitzt. Entsprechende Verbindungen mit weniger raumerfüllenden Organylgruppen ließen sich in Form ihrer Metallkomplexe abfangen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den zur gleichen Thematik gehörenden Dithioxophosphoranen RPS_2 und mit der Erzeugung und Stabilisierung der bislang noch unbekannten Thioxophosphane $RP{=}S$ bzw. Mercaptophosphenium-Kationen $RP^{\oplus}SR$, deren $P{=}S$-Einheiten ebenfalls $(p\text{-}p)_\pi$-Bindungen zwischen Atomen aus der zweiten Achterperiode enthalten.

Bei Versuchen, die mit Diphosphenen formal isoelektronischen Thioxophosphane durch Enthalogenierung der Dichlorthioxophosphorane $RP(S)Cl_2$ (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$) zu gewinnen und sie durch Einbau in die schützende Koordinationssphäre von Carbonylmetall-Komplexen zu

stabilisieren, beobachtet man eine erhebliche Abhängigkeit der entstehenden Produkte von der Art des eingesetzten Übergangsmetalls. Mit $Na_2[Fe(CO)_4]$ bzw. $Na[Co(CO)_4]$ und $RP(S)Cl_2$ erhält man in Diethylether bei 20°C unter glattem Bruch der P=S-Bindung die gemischten, phosphor- und schwefelverbrückten Cluster $(\mu_3\text{-}S)(\mu_3\text{-}PR)Fe_3(CO)_9$ bzw. $(\mu_4\text{-}S)(\mu_4\text{-}PR)Co_4(CO)_{10}$. Vergleicht man dieses Verhalten mit der Lösung der C≡C-Dreifachbindung von Acetylenen bei ihrer Umsetzung mit Carbonylmetall-Komplexen, so wird hier an einem weiteren Beispiel das schon mehrfach beschriebene alkinanaloge Verhalten der P=S-Funktion deutlich.



(1)

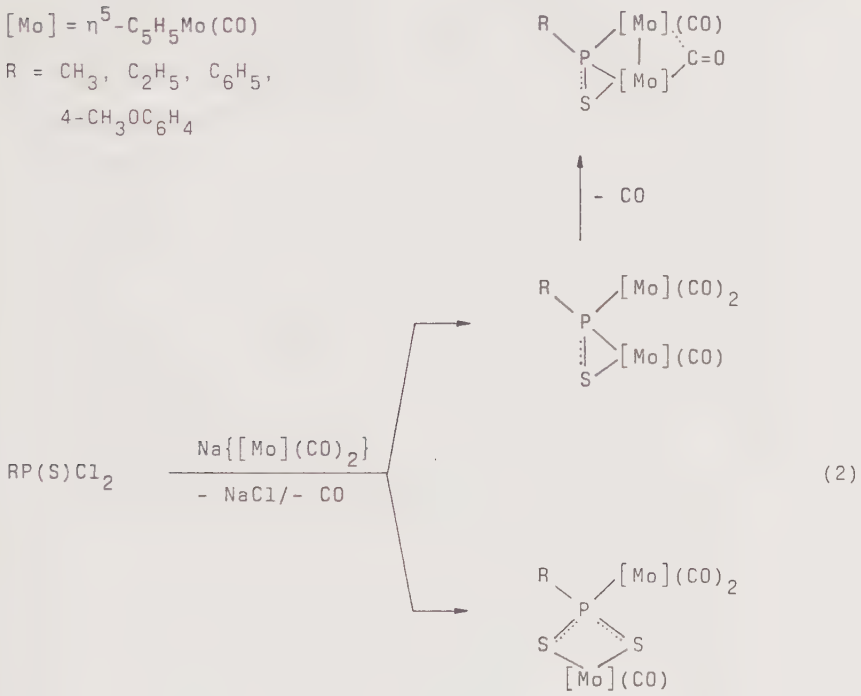
R = CH_3, C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$

Nach Röntgenstrukturanalysen kristallisieren die Eisencluster mit R = 4-$CH_3OC_6H_4$ und C_6H_5 in der monoklinen bzw. triklinen Raumgruppe C2/c mit Z = 8 bzw. $P\bar{1}$ mit Z = 4. Der P-S-Abstand ist deutlich länger als man von einer Einfachbindung erwartet, befindet sich jedoch noch weit unterhalb eines van-der-Waals-Kontakts. Von dem Cobaltcluster mit R = 4-$CH_3OC_6H_4$ wurde ebenso eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt. Er kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z = 4. Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle mit verschiedenen Orientierungen der Anisyl-Substituenten.

Mit diesen Ergebnissen wurde ein allgemeines Verfahren für den Zugang S- und RP-haltiger Cluster gefunden. Letztere zählen als lösliche Verbindungen zur Klasse homogener Katalysatoren und finden wegen ihrer Stabilität als Modellsubstanzen für die Katalyse an Metalloberflächen zunehmendes Interesse.

Verwendet man anstelle von Eisen- oder Cobalt-Komplexen als Edukte das Carbonylmolybdat $Na[\eta^5\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3]$, so erhält man bei seiner Einwirkung auf die Dichlorthioxophosphorane $RP(S)Cl_2$ (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$) bei 20°C in THF im wesentlichen die Thioxophosphan-Komplexe $(RPS)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$ und, infolge von Schwefelübertragung, auch die Dithioxophosphoran-Komplexe $(RPS_2)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$. Erstere wandeln sich bei 20°C unter CO-Verlust und Ausbildung einer Mo-Mo-Bindung in $(RPS)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4$ um. Damit

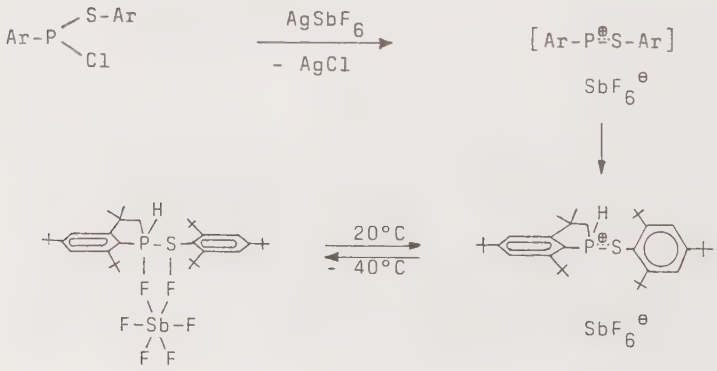
konnte die Palette von Thioxophosphanen, die sich in der schützenden Koordinationssphäre von Carbonylmetall-Komplexen stabilisieren lassen, erweitert werden.



(2)

Der Dithioxophosphoran-Komplex $(RPS_2)Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_5$ kristallisiert nach einer Röntgenstrukturanalyse in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z = 2. Auffallend sind die langen Mo-P- und Mo-S-Abstände.

Verschiedenste Untersuchungen zur Stabilisierung von Thioxophosphanen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten scheiterten an der Tatsache, daß nur der Phosphor geschützt werden kann. Aussichtsreicher erschien deshalb das Ziel, und damit befaßt sich der letzte Teil dieser Arbeit, das Mercaptophosphenium-Kation $ArP^{\oplus}{=}SAr$ (Ar = 2,4,6-Tri-t-butylphenyl) zu erzeugen, bei dem, wie im Diphosphen, sich an beiden Enden große organische Reste befinden. Die prinzipielle Synthese dieser Verbindung gelingt durch AgCl-Eliminierung aus dem Arylchlormercaptophosphan ArP(Cl)SAr bei Einwirkung von $AgSbF_6$ in Diethylether bei 0°C. Das Elektronendefizit des die positive Ladung tragenden Phosphors im intermediär entstehenden Mercaptophosphenium-Kation ist jedoch so ausgeprägt, daß durch intramolekulare oxidative Addition sofort Einschiebung des kationischen Phosphors in die C-H-Bindung einer ortho-ständigen t-Butylgruppe erfolgt.



(3)

Die IR-, ^{1}H-NMR- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren zeigen Temperaturabhängigkeit, jedoch keine Koaleszenz. Oberhalb einer Grenztemperatur (ca. 0°C) liegt ausschließlich das Phosphonium-Kation vor, unterhalb dieser Temperatur steht es im Gleichgewicht mit einem Donor-Akzeptor-Komplex, in dem charakteristische P-F-Sb- bzw. S-F-Sb-Brücken ausgebildet sind. Letztere lassen sich auch im IR-Spektrum nachweisen.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - G. Häfelinger -
H. Hagenmaier - M. Hanack - V. Hoffmann - G. Jung -
S. Kemmler-Sack - D. Krug - U. Kunze - E. Lindner -
I.-P. Lorenz - H. Oberhammer - D. Oelkrug -
H. Pauschmann - G. Pausewang - H. Pommer - W. Rundel -
V. Schurig - F. F. Seelig - G. Staudt - H. Stegmann -
J. Strähle - H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Gerhard Andreas Weiß

16. Okt. 1956	geboren in Reutlingen Eltern: Ernst Weiß, Postbeamter Frieda Weiß, geb. Reeg
24. Aug. 1984	Heirat mit Andrea, geb. Koch
1963 - 1966	M.-Beger-Volksschule in Reutlingen
1966 - 1975	J.-Kepler-Gymnasium in Reutlingen Reifezeugnis vom 24.05.1975
1975 - 1976	Wehrdienst in Großengstingen, Kreis Reutlingen
1976 - 1982	Chemiestudium an der Universität Tübingen
Jul. 1979	Diplom-Vorexamen
Jun. 1982	Diplom-Hauptexamen
Sep. 1982 - Jan. 1983	Diplomarbeit über das Thema: "Versuche über Abfangreaktionen von Phosphinothioylidenen mit Hilfe von Carbonyleisen-Komplexen"
Feb. 1983 - Mai 1986	Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Spaltung der P=S-Bindung in Thioxophosphanen, Stabilisierung von Thioxophosphanen und Dithioxophosphoranen mit Carbonylmolybdän-Komplexen sowie Versuche zur Stabilisierung eines sterisch abgeschirmten Mercaptophosphenium-Kations"
seit Feb. 1984	wissenschaftlicher Angestellter und Assistent im Anorganisch-Analytischen Praktikum